

ELISANDRA BOLSONI

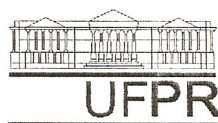
ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO E
REUTILIZAÇÃO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE
POLIURETANO PÓS-CONSUMO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. D. Sc, Ph.D. Vsévolod Mymrine

Curitiba

2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos três dias do mês de novembro de 2008, no auditório do Sala de Reuniões do PIPE- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof.Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a vigésima oitava defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod Mymrine (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Ana Lúcia Ramalho Mercê (UFPR), Célia Regina Granhen Tavares (UEM) e Khosrow Ghavami (PUC-RJ) Lucia Helena . Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Elisandra Bolsoni** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**ESTUDO DE APROVEITAMENTO E REUTILIZAÇÃO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO POS-CONSUMO.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 03 de novembro de 2008.

Prof.Dr. Vsévolod Mymrine
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Célia Regina G. Tavares
Examinadora

Prof.Dr. Khosrow Ghavami
Examinador

Prof.Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador

Prof.^a. Dr.^a. Ana Lúcia Ramalho Mercê
Examinadora

*Ao meu marido Roberto,
pelo apoio, incentivo,
amor e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais uma etapa cumprida.

À minha família pela compreensão nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. D. Sc, Ph.D. Vsévolod Mymrine pelos ensinamentos, apoio e amizade ao longo desta jornada.

À empresa Envirofoam do Brasil Polióis Ltda pelas matérias primas e utilização de suas instalações.

À empresa Eletrofrio pela doação da sucata de poliuretano.

À empresa Electrolux e Bosch pela realização dos ensaios de condutividade térmica e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

Ao LACTEC pelo teste de resistência à compressão e análise mecânico-dinâmica.

Aos professores Ana Lucia Mercê, Maria José Ponte e Haroldo Ponte pelo apoio.

À Profª Sônia Zawadzki pela ajuda e a todos que colaboram.

“A vida é como jogar uma bola na parede. Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul; se for jogada uma bola verde, ela voltará verde; se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca; se a bola for jogada com força, ela voltará com força. Por isso, nunca “jogue uma bola na vida” de forma que você não esteja pronto a recebê-la. A vida não dá nem empresta; não se comove nem se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos”.

Einstein

RESUMO

O crescimento populacional nos centros urbanos, o desenvolvimento social e tecnológico e as mudanças nos hábitos dos consumidores acarretaram um grande aumento na quantidade de resíduos sólidos. O gerenciamento destes resíduos tornou-se um desafio que a sociedade moderna precisa enfrentar.

Um estudo para verificar a possibilidade de reutilização de espumas rígidas de poliuretano foi realizado. Placas com uma mistura de poliuretano virgem e poliuretano sucata em diferentes granulometrias e proporções foram preparadas. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a interação do material virgem com o poliuretano sucata. As propriedades mecânicas foram analisadas através de testes de resistência à compressão. A condutividade térmica das placas também foi verificada.

Os resultados mostraram que algumas placas apresentaram forte contração, impossibilitando sua utilização na refrigeração industrial. Algumas composições com até 20% de adição de sucata apresentaram resultados de condutividade térmica melhores que outros materiais como lã mineral e cortiça.

Sucatas de espuma rígida de poliuretano podem ser reutilizadas e introduzidas na fabricação de novas espumas, seguindo um controle de granulometria e porcentagem de adição. Sua reutilização ajuda na diminuição de resíduos e formulações com poliol vegetal podem ser utilizadas, reduzindo o consumo de recursos não renováveis como os derivados da indústria petroquímica.

Palavras-chave: Poliuretano, espumas rígidas, reutilização, reciclo.

ABSTRACT

Population growth in urban centers, social and technological developments and changes consumers' habits have caused greatly increasing amounts of solid residues. Solid residues management became a challenge that modern society needs to face.

In this work was verifying the possibility of recycling rigid polyurethane foam. Plates with one mixture of virgin polyurethane and polyurethane scrap in different ground size and ratio had been prepared. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to analyze the interaction of virgin material with polyurethane scrap. Mechanical properties had been analyzed by compressive strength. Thermal conductivity also was verified. It was observed that some plates had presented strong contraction, disabling its use in the industrial refrigeration. Some compositions with addition up to 20% of scrap had presented results of thermal conductivity better than other materials as mineral wool and cork.

Rigid polyurethane foam scraps can be reused in the new foams manufacturing. Scraps addition must submit a ground size and ratio control. Polyurethane scraps recycling helps to decrease residues and the vegetal polyol can be used in the formulations, reducing the consumption of no renewable resources as petrochemical industry derivatives.

Keywords: Polyurethane, rigid foam, reuse, recycle.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 OS POLIURETANOS	3
2.1.1 HISTÓRICO	3
2.1.2 ISOCIANATOS	3
2.1.3 POLIÓIS	9
2.1.3.1 <i>Polióis poliéteres</i>	9
2.1.3.2 <i>Polióis poliésteres</i>	11
2.1.3.3 <i>Poliol de mamona</i>	11
2.1.3.4 <i>Poliol de soja</i>	12
2.1.3.5 <i>Polióis hidrocarbonetos</i>	14
2.1.4 EXTENSORES DE CADEIA E RETICULADORES	14
2.1.5 ADITIVOS	16
2.1.5.1 <i>Catalisadores</i>	17
2.1.5.2 <i>Silicones</i>	19
2.1.5.3 <i>Retardantes de chama</i>	20
2.1.5.4 <i>Agentes de expansão</i>	20
2.1.5.5 <i>Outros</i>	21
2.2 TIPOS DE POLIURETANOS	21
2.3 AS ESPUMAS RÍGIDAS	22
2.3.1 ESPUMAS DE POLIISOCIANURATO	23
2.3.2 APLICAÇÕES	24
2.3.3 Os PROCESSOS DE FABRICAÇÃO	24
2.3.3.1 <i>Injeção manual</i>	24
2.3.1.1 <i>Injeção mecânica</i>	25
2.4 DEGRADAÇÃO DOS POLIURETANOS	27
2.4.1 DEGRADAÇÃO TÉRMICA	27
2.4.2 BIODEGRADAÇÃO	28

2.5 MÉTODOS DE RECICLAGEM DOS POLIURETANOS	29
2.5.1 RECUPERAÇÃO DE ENERGIA	29
2.5.2 PIRÓLISE	30
2.5.3 HIDROGENAÇÃO	32
2.5.4 RECICLAGEM QUÍMICA (QUEMÓLISE)	32
2.5.4.1 Hidrólise	33
2.5.4.2 Glicólise	33
2.5.5 RECICLAGEM MECÂNICA	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS	40
3.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	43
3.3 POLIURETANOS UTILIZADOS	43
3.3.1 FORMULAÇÕES DE POLIURETANO VIRGEM	44
3.3.2 PU SUCATA	45
3.4 PLACAS DE PU VIRGEM E PU SUCATA	46
3.4.1 DENSIDADE DAS PLACAS	48
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE POLIURETANO VIRGEM	50
3.5.1 REATIVIDADE DO SISTEMA (FORMULAÇÃO VIRGEM / ISOCIANATO)	50
3.5.2 DENSIDADE LIVRE DE CRESCIMENTO DO SISTEMA	51
3.5.3 FLUIDEZ DO SISTEMA	51
3.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	52
3.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA	53
3.8 MICROSCOPIA ÓTICA	55
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
3.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	55
3.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	55
3.12 ANÁLISE MECÂNICO-DINÂMICA (DMA)	56
3.13 ABSORÇÃO DE ÁGUA	56
3.14 ESTABILIDADE DIMENSIONAL	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS -----	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE POLIURETANO VIRGEM-----	59
4.2.1 RESULTADOS DE VISCOSIDADE, TEOR DE ÁGUA E PH-----	59
4.2.2 RESULTADOS DE REATIVIDADE DOS SISTEMAS -----	60
4.2.3 RESULTADOS DE DENSIDADE LIVRE DE CRESCIMENTO E DE FLUIDEZ DOS SISTEMAS	60
4.2.4 MASSA E DENSIDADE DAS PLACAS -----	61
4.3 PLACAS DE PU -----	62
4.4 MICROSCOPIA ÓTICA -----	66
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA -----	70
4.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO -----	78
4.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA (FATOR κ)-----	82
4.8 RESULTADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA -----	86
4.9 RESULTADOS DE ESTABILIDADE DIMENSIONAL -----	87
4.10 RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA -----	89
4.11 RESULTADOS DA ANÁLISE MECÂNICO-DINÂMICA (DMA)-----	101
4.12 CUSTO DO NOVO MATERIAL -----	106
 5 CONCLUSÕES -----	107
 6 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS -----	108
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	109
 GLOSSÁRIO -----	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos isômeros do diisocianato de tolueno (TDI 80/20).	7
Figura 2: Estrutura do diisocianato de 4, 4' difenilmetano.	7
Figura 3: Óleo de mamona.	12
Figura 4: Representação esquemática dos ácidos graxos constituintes do óleo de soja.	12
Figura 5: Microestrutura do PBLH.	14
Figura 6: Exemplos de aminas terciárias utilizadas como catalisadores.	18
Figura 7: Estrutura dos catalisadores octoato de estanho e dibutil dilaurato de estanho.	19
Figura 8: Exemplo de estrutura de surfactante de silicone utilizado em poliuretanos.	20
Figura 9: Gráfico comparativo das espessuras de diferentes materiais para obter o mesmo fator k (POLIURETANO, 2003).	23
Figura 10: Mistura mediante agitador mecânico (TORREIRA, 1980).	25
Figura 11: Mistura por injeção contra-corrente (TORREIRA, 1980).	26
Figura 12: Cabeçote de mistura de acionamento por pressão (TORREIRA, 1980).	26
Figura 13: Cabeçote de mistura mecanicamente ativado (TORREIRA, 1980).	27
Figura 14: Esquema de reciclagem química – glicólise (POLYURETHANE, 2003).	34
Figura 15: Poliuretano sucata com suas diferentes granulometrias.	46
Figura 16: Esquema do teste de fluidez.	52
Figura 17: Esquema do ensaio de resistência a compressão.	52
Figura 18: Esquema de teste de condutividade térmica.	54
Figura 19: Espectro de infravermelho do poliol poliéter petroquímico.	57
Figura 20: Espectro de infravermelho de óleo de soja.	58
Figura 21: Espectro de infravermelho do poliol vegetal.	58

Figura 22: Fotos das placas de PU das amostras A.VIRGEM e B.VIRGEM.	62
Figura 23: Fotos das placas de PU das amostras A-1.10, A-1.15 e A-1.20.....	63
Figura 24: Fotos das placas de PU das amostras B-1.10, B-1.15 e B-1.20.....	64
Figura 25: Fotos das placas de PU das amostras A-2.10, A-2.15 e A-2.20.....	64
Figura 26: Fotos das placas de PU das amostras B-2.10, B-2.15 e B-2.20.....	65
Figura 27: Fotos das placas de PU das amostras A-3.10, A-3.15 e A-3.20.....	65
Figura 28: Fotos das placas de PU das amostras B-3.10, B-3.15 e B-3.20.....	66
Figura 29: Microscopia ótica das amostras A.VIRGEM, B.VIRGEM e SUCATA.	67
Figura 30: Microscopia ótica das amostras A-1.20 e B-1.20.	68
Figura 31: Microscopia ótica das amostras A-2.10, A-2.20, B-2.10 e B-2.20.	68
Figura 32: Microscopia ótica das amostras A-3.10, A-3.20, B-3.10 e B-3.20.	69
Figura 33: Micrografias da amostra A.VIRGEM com ampliação de 31 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.	70
Figura 34: Micrografias da amostra B.VIRGEM com ampliação de 32 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.	71
Figura 35: Micrografias da amostra A-1.20 com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.	72
Figura 36: Micrografias da amostra B-1.20 com ampliação de 42 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.	72
Figura 37: Micrografias da amostra A-2.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 500 (C) vezes.	73
Figura 38: Micrografias da amostra A-2.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 50 (A), 150 (B) e 500 (C) vezes.	73
Figura 39: Micrografias da amostra B-2.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.	74
Figura 40: Micrografias da amostra B-2.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.	74

Figura 41: Micrografias da amostra A-3.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 30 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.	75
Figura 42: Micrografias da amostra A-3.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 31 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.	76
Figura 43: Micrografias da amostra B-3.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 30 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.	77
Figura 44: Micrografias da amostra B-3.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 31 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.	78
Figura 45: Comparativo do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A.....	79
Figura 46: Comparativo do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação B.....	81
Figura 47: Comparativo do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A e B.	81
Figura 48: Comparativo de condutividade térmica das amostras preparadas com a formulação A.	83
Figura 49: Comparativo de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação B.	85
Figura 50: Comparativo de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação A e B.	85
Figura 51: Curva de TGA do poliuretano sucata.	89
Figura 52: Curva de TGA da amostra A.VIRGEM.	90
Figura 53: Curva de TGA da amostra B.VIRGEM.	91
Figura 54: Curva de TGA da amostra A-2.10.	92
Figura 55: Curva de TGA da amostra A-2.20.	93
Figura 56: Curva de TGA da amostra A-3.10.	94
Figura 57: Curva de TGA da amostra A-3.20.	95
Figura 58: Curva de TGA da amostra B-2.10.	96

Figura 59: Curva de TGA da amostra B-2.20.	97
Figura 60: Curva de TGA da amostra B-3.10.	98
Figura 61: Curva de TGA da amostra B-3.20.	99
Figura 62: Curvas de DMA da amostra de poliuretano sucata.	101
Figura 63: Curvas de DMA da amostra A.VIRGEM.	102
Figura 64: Curvas de DMA da amostra B.VIRGEM.	103
Figura 65: Curvas de DMA da amostra A-2.20.	103
Figura 66: Curvas de DMA da amostra A-3.20.	104
Figura 67: Curvas de DMA da amostra B-2.20.	105
Figura 68: Curvas de DMA da amostra B-3.20.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Isocianatos comerciais.	8
Tabela 2: Iniciadores de polióis poliéteres (VILAR, 2002).	10
Tabela 3: Extensores de cadeia e reticuladores.	16
Tabela 4: Propriedades térmicas de isolantes térmicos. *	22
Tabela 5: Característica do diisocianato de 4,4' difenilmetano.	40
Tabela 6: Característica do HCFC 141 b.	40
Tabela 7: Característica do N,N dimetilciclohexilamina.	41
Tabela 8: Característica do N,N,N',N".N" Pentametildipropilenotriamina.	41
Tabela 9: Característica do poliol poliéter.	41
Tabela 10: Característica do poliol vegetal.	42
Tabela 11: Característica do polisiloxano poliéter modificado.	42
Tabela 12: Característica do Tris (dicloropropil fosfato).	42
Tabela 13: Formulação A.	44
Tabela 14: Formulação B.	45
Tabela 15: Granulometria do PU sucata.	45
Tabela 16: Denominação das amostras com formulação A e PU sucata.	47
Tabela 17: Denominação das amostras com formulação B e PU sucata.	47
Tabela 18: Massas utilizadas para fabricação das placas com formulação A e formulação B.	49
Tabela 19: Propriedades do sistema (formulação virgem / isocianato).	59
Tabela 20: Reatividade a 25°C.	60
Tabela 21: Densidade e fluidez do sistema (formulação virgem / isocianato).	60
Tabela 22: Massa e densidade das placas.	62
Tabela 23: Resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A.	79

Tabela 24: Resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação B.....	80
Tabela 25: Resultado de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação A.	83
Tabela 26: Resultado de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação B.	84
Tabela 27: Absorção de água.....	86
Tabela 28: Estabilidade dimensional.	88
Tabela 29: Resultados de DTA e TG.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔT - Diferença de temperatura, K

A - Área do corpo de prova, m²

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AEAs - Agente de expansão auxiliares

ASTM - American Society for Testing and Materials

BDO - 1, 4 butanodiol

CFC's - Clorofluorcarbonos

CT - Tempo de creme, s

DBTDL - Dibutil dilaurato de estanho

D_e - Densidade livre da espuma, kg/m³

DEA - Dietanolamina

DEG - Dietilenoglicol

DMCHA - N, N - dimetilciclohexilamina

DMEA - N, N – dimetiletanolamina

D_p - Densidade da placa, kg/m³

DPG - Dipropileno glicol

E - Resposta do transdutor de fluxo de calor, V

EO - Óxido de etileno

f - Força anotada, N

FRD - Densidade livre de crescimento, kg/m³

FT - Tempo de fibra, s

HCFC's - Hidroclorofluorcarbonos

HDI - Diisocianato 1, 6 hexametileno

HFC's - Hidrofluorcarbonos

HMDI - Diisocianato de 4, 4' difenilmetano hidrogenado

IPDI - Diisocianato de isoforona

k - Condutividade térmica, W/mK

KOH - Hidróxido de potássio

L - Espessura do corpo de prova, m

M_t - Massa total [(formulação A/B + isocianato) + PU sucata], kg

m_e - Massa da espuma contida no copo, kg

MEG - Monoetileno glicol

MDI - Diisocianato de 4, 4' difenilmetano

MPG - 1, 2 propileno glicol

NDI - Diisocianato de 1, 5 naftaleno

PBA - Polibutileno adipato

PBLH - Polibutadieno líquido com terminação hidroxílica

PET - Poli (tereftalato de etileno)

PIR - Poliisocianurato

PMDETA - N, N, N', N', N'' pentametildietilenotriamina

PO - Óxido de propileno

PPG - Polipropileno glicol

PU - Poliuretano

PUR - Espumas rígidas de poliuretano

R_c - Resistência à compressão a 10% de deformação, Pa

RT - Tempo de crescimento, s

S - Sensibilidade do transdutor de fluxo de calor, (W/m²)/V

SDOs - Substâncias que destroem a camada de Ozônio

T CPP - Dicloropropil fosfato

TDA - Tolueno diamina

TDI - Diisocianato de tolueno

TEDA - Trietileno diamina

TMXDI - Diisocianato meta-tetrametilxileno

V_c - Volume do copo, m^3

V_m - Volume do molde, m^3

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional nos centros urbanos, o desenvolvimento social e tecnológico e as mudanças nos hábitos dos consumidores acarretaram um grande aumento na quantidade de resíduos sólidos.

De acordo com a NBR 10.004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao ambiente e à saúde pública, resíduos sólidos podem ser definidos como os resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, não aproveitados pelas atividades humanas - domésticas, comerciais, industriais, de serviços de saúde - ou aqueles gerados pela natureza, como folhas, galhos, terra, areia, que são retirados das ruas e logradouros pela operação de varrição e enviados para os locais de destinação ou tratamento. O gerenciamento destes resíduos sólidos, nos quais estão inclusos os polímeros, tornou-se um desafio que a sociedade moderna precisa enfrentar.

De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no Brasil aproximadamente 125,3 mil toneladas de resíduos sólidos são geradas diariamente e deste total, 47,1% são destinados aos aterros sanitários, 22,3 % aos aterros controlados, 30,5% aos lixões, 0,4% enviados à compostagem e apenas 0,1% dos resíduos sólidos têm como destino a triagem (IBGE, 2008).

Dentre os polímeros encontram-se os poliuretanos e no Brasil a produção anual é de aproximadamente 335 mil toneladas. Em 2012, a produção deverá aumentar para 441 mil toneladas. O poliuretano, utilizado como matéria prima nas indústrias de colchões, móveis, veículos, construção civil e refrigeração, deixa uma grande quantidade de resíduos – ao redor de 2,5 mil toneladas/mês em todo País (QUÍMICA E DERIVADOS, 2008). Estes resíduos normalmente são queimados indiscriminadamente ou descartados em aterros industriais, onde podem levar alguns milhares de anos para se decompor.

A reutilização dos resíduos de refrigeração, introduzindo-os novamente à cadeia produtiva, juntamente com poliuretano virgem na confecção de placas para utilização em isolamento térmico ou na construção, apresenta-se como uma

alternativa economicamente viável e capaz de minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte destes resíduos.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos estudar a reutilização de espumas rígidas de poliuretano pós-consumo, por meio da preparação de uma mistura de resina virgem de poliuretano e espuma pós-consumo em diferentes porcentagens e granulometrias; comparar a melhor alternativa de preparação da resina virgem utilizada em termos de propriedades adequadas, custo e benefícios para o ambiente; e investigar a interação entre a resina virgem e a espuma pós-consumo após a reação de formação da nova espuma.

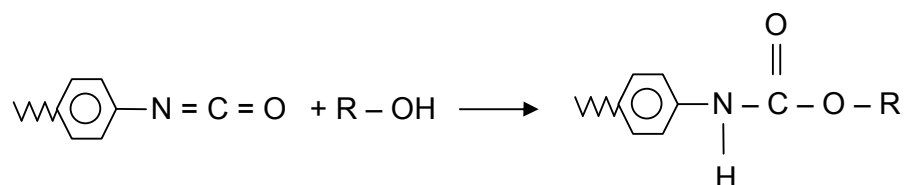
Outro objetivo foi analisar as propriedades da nova espuma, verificando se estas atendem as exigências do mercado quanto às características de condutividade térmica, resistência à compressão, estabilidade dimensional e absorção de água e identificar nichos de mercado para a nova espuma, como por exemplo, no isolamento térmico de residências.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OS POLIURETANOS

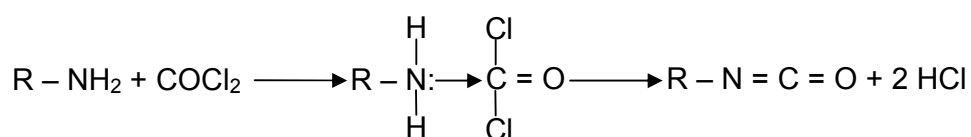
2.1.1 HISTÓRICO

Os poliuretanos (PU's) foram primeiramente pesquisados e produzidos pelo Dr. Otto Bayer em 1937 (HOWARD, 2002; VILAR, 2002), mas a química da uretana data de 1849, quando reações envolvendo um isocianato com um composto hidroxilado foram divulgadas por Wurtz e Hoffmann (PROPENASA). Poliuretanos são copolímeros produzidos pela reação de um poliol ($-\text{OH}$) e um isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) di ou multifuncional que, na presença de catalisadores adequados e aditivos, formam a ligação característica desta classe de materiais, a uretânica ($-\text{NHCOO}-$) (BILBAO, 1996; BILLMEYER JR., 1971; DEMHARTER, 1997; TANG et al., 2002). A equação a seguir mostra a reação de formação de grupo uretano.

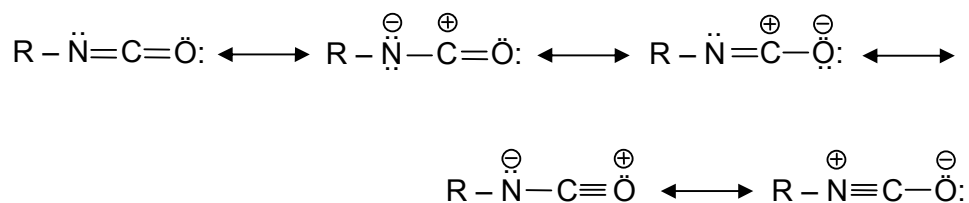


2.1.2 ISOCIANATOS

Em 1848, Wurtz foi o primeiro a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, no entanto, o primeiro pesquisador a mencionar a síntese do isocianato por meio da fosgenação da amina foi Hentschel, em 1884. Muitos métodos de preparação dos isocianatos são reportados na literatura, porém a fosgenação de aminas tornou-se o único método de importância industrial (VILAR, 2002). A equação a seguir mostra a reação de obtenção dos isocianatos.

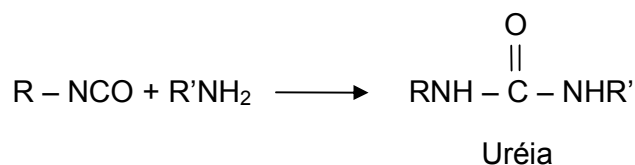


A estrutura eletrônica do grupo isocianato indica os tipos de reações a que o grupo pode submeter-se. A consideração qualitativa de ressonância indica que a densidade de elétrons é maior no oxigênio e menor no carbono, sendo a densidade no átomo de hidrogênio intermediária com a rede de carga negativa (FRISCH e VOGT, 1964). A seguir a equação apresenta a estrutura de ressonância do grupo isocianato.

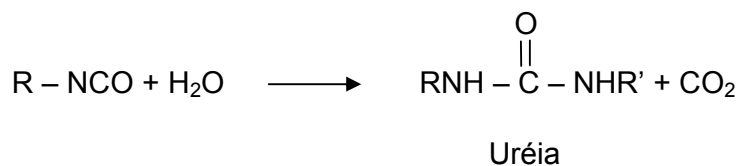


Além da reação do isocianato com polióis formando poliuretano, existem reações dos isocianatos formando outros compostos:

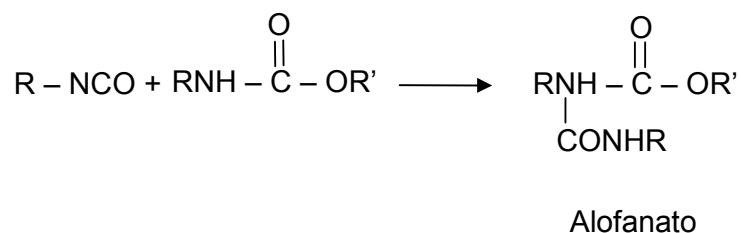
a) Reação do isocianato com aminas formando poliuréias



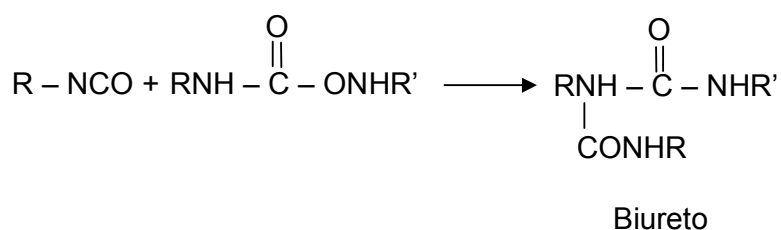
b) Reação do isocianato com água originando poliuréia e liberando gás carbônico



c) Reação do isocianato com grupo uretano formando alofanato



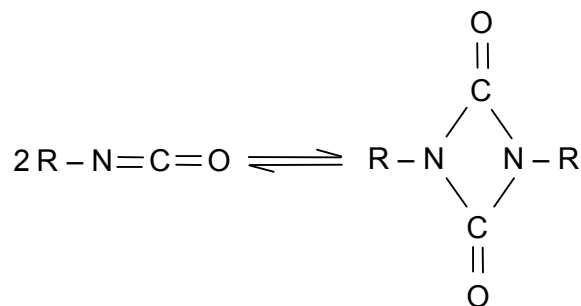
d) Reação do isocianato com uréia formando biureto



Os isocianatos são altamente insaturados e, devido a isto, são capazes de reagir entre si formando dímeros, trímeros e polímeros de alta massa molar. No caso dos isocianatos alifáticos os dímeros não podem ser obtidos. A polimerização do dímero ou uretidinadiona depende da estrutura eletrônica ou estérica do composto ou substituinte (FRISCH e VOGT, 1964).

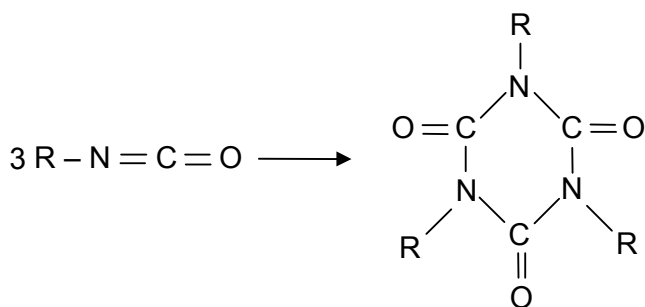
A taxa de dimerização de muitos isocianatos aromáticos é extremamente retardada se *orto* substituintes estão presentes, enquanto compostos como diisocianato de 4, 4' difenilmetano (MDI), dimerizam lentamente até o fim, mesmo sem catalisador. A dimerização dos isocianatos é uma reação de equilíbrio, a conversão do dímero é aumentada com o decréscimo da temperatura. Contudo, a dissociação do dímero ocorre apenas em temperaturas elevadas (FRISCH e VOGT, 1964).

A reação de dimerização do MDI com formação da estrutura uretidinadiona é apresentada a seguir.



Uretidinadiona

A trimerização dos isocianatos, principalmente do MDI, é de grande importância comercial, pois forma o poliisocianurato, muito utilizado nas espumas rígidas de poliisocianurato (PIR) (VILAR, 2002). A reação de trimerização do MDI com formação da estrutura isocianurato é mostrada a seguir.



Isocianurato

Diversos tipos de isocianatos, alifáticos e ou aromáticos, são encontrados no mercado, porém, cerca de 95% são derivados do diisocianato de tolueno (TDI) e do diisocianato de 4, 4' difenilmetano (MDI).

Em espumas flexíveis o isocianato mais comumente utilizado é o diisocianato de tolueno, que é uma mistura de isômeros 2,4 e 2,6 na proporção de 80:20, chamado TDI 80/20. A Figura 1 apresenta a estrutura dos isômeros do diisocianato de tolueno.

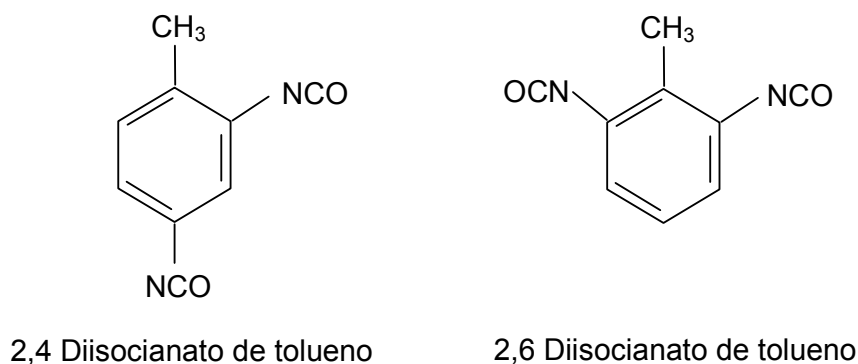


Figura 1: Estrutura dos isômeros do diisocianato de tolueno (TDI 80/20).

O isocianato mais utilizado na produção de espumas rígidas é o diisocianato de 4, 4' difenilmetano (MDI). A Figura 2 mostra a estrutura do MDI.

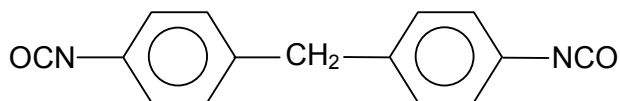
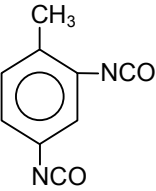
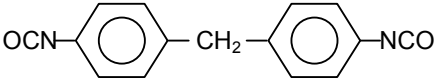
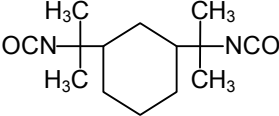
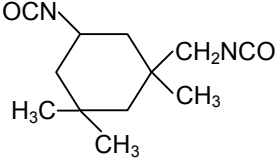
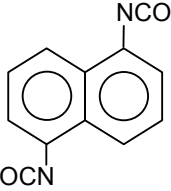


Figura 2: Estrutura do diisocianato de 4, 4' difenilmetano.

Além dos isocianatos aromáticos descritos, são encontrados no mercado isocianatos alifáticos como o diisocianato de isoforona (IPDI), o diisocianato 1,6 hexametileno (HDI), diisocianato de 4, 4' difenilmetano hidrogenado (HMDI), diisocianato meta-tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de 1, 5 naftaleno (NDI), entre outros.

A Tabela 1, a seguir, apresenta os principais isocianatos comercializados com suas estruturas, pontos de fusão, ebulição e suas respectivas massas moleculares.

Tabela 1: Isocianatos comerciais.

Composto	Sigla	Estrutura	Peso molecular	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C./mm.)
2,4 diisocianato de tolueno	TDI		174	19,5 / 21,5	120/10
Diisocianato de tolueno, 65/35	TDI		174	3,5 / 5,5	120/10
2,4 – 2,6 isômeros					
Diisocianato de tolueno, 80/20	TDI		174	11,5 / 13,5	120/10
2,4 – 2,6 isômeros					
Diisocianato de 4, 4' difenilmetano	MDI		250	37 / 38	194 / 199/5
Diisocianato 1,6 hexametileno	HDI	$\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$	168	-	140 / 142/21
Diisocianato meta-tetrametilxileno	TMXDI		244,3	-	179
Diisocianato de isoforona	IPDI		222,3	-60	158
Diisocianato de 1, 5 naftaleno	NDI		210,2	127	183

2.1.3 POLIÓIS

O termo “poliol” é a abreviação para álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos, di ou polihidroxilados, os quais, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formação dos poliuretanos (OERTEL, 1993).

Vários polióis são utilizados na fabricação de poliuretanos, como os polióis poliéteres, polióis poliésteres, poliol de óleo de mamona, polióis derivados do óleo de soja e polióis hidrocarbonetos.

A grande maioria dos polióis é derivada dos polipropilenos glicóis e de copolímeros polipropileno/etileno glicóis. Estes polióis são obtidos por meio da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno (EO).

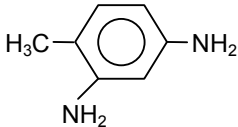
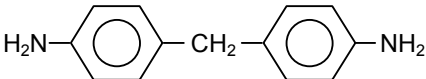
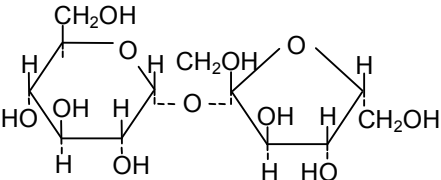
2.1.3.1 *Polióis poliéteres*

Cerca de 90% dos polióis utilizados na fabricação dos poliuretanos são poliéteres hidroxilados e são obtidos como mencionado no item 2.1.3.

A primeira etapa do processo consiste na reação de um álcool com uma base forte, usualmente o hidróxido de potássio, formando um alcoolato correspondente e iniciando a reação de polimerização (VILAR, 2002).

A Tabela 2 apresenta os principais iniciadores na reação de obtenção dos polióis poliéteres, assim como suas estruturas químicas e funcionalidades.

Tabela 2: Iniciadores de polióis poliéteres (VILAR, 2002).

Iniciador	Estrutura química	Funcionalidade
Água	HOH	Dois
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	Dois
1,2 – propanodiol	HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	Dois
Glicerina	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \text{ OH } \text{ OH} \end{array}$	Três
Trimetilol propano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Três
Trietanol amina	N – (– CH ₂ – CH ₂ OH) ₃	Três
Pentaeritritol	C – (– CH ₂ OH) ₄	Quatro
Etileno diamina	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Quatro
2,4 tolueno diamina (ou 2,6)		Quatro
4,4' – diamino difenilmetano		Quatro
Dietilenotriamina	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	Cinco
Sorbitol	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOH}_2\text{C} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & & \end{array}$	Seis
Sacarose		Oito

Como pode-se observar na Tabela 2, aminas primárias também podem ser utilizadas como iniciadores. Devido à grande nucleofilicidade do grupo amino, em relação às hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador.

Os polióis poliéteres possuem a mesma funcionalidade dos iniciadores hidroxilados e aminados utilizados nas reações de polimerização (VILAR, 2002).

Os dióis com massa molar entre 400 e 4000 e número de hidroxilas de 265 a 28 mgKOH/g são utilizados na fabricação de elastômeros e os trifuncionais com massa molar entre 3000 e 6000 e número de hidroxilas entre 56 a 28 mgKOH/g são utilizados na fabricação de espumas flexíveis.

Polióis com massa molar menor que 1000 e alta funcionalidade produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alta performance (VILAR, 2002).

Portanto a natureza química e a funcionalidade dos polióis devem ser escolhidas de acordo com as propriedades finais desejadas.

2.1.3.2 Polióis poliésteres

Os polióis poliésteres, no início do desenvolvimento dos poliuretanos, foram os mais utilizados. São fabricados pela reação da policondensação entre um diácido e um diol em excesso. Os diácidos mais utilizados são o ácido adípico e os ftálicos.

Polióis poliésteres alifáticos utilizados em poliuretanos flexíveis normalmente são poliadipatos de dióis como etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol. Os poliuretanos baseados em poliésteres apresentam algumas vantagens em relação aos poliuretanos baseados em polioli poliéter tais como: resistência aos óleos, solventes, à oxidação, melhor resistência à tensão, ao rasgo, ao corte, à abrasão, adesão e estabilidade dimensional. Porém em relação aos poliéteres são mais sensíveis à hidrólise e à ação microbiana.

Polióis poliésteres aromáticos derivados dos ácidos tereftálico ou isoftálico são empregados em revestimentos e adesivos de alto desempenho e espumas rígidas de poliuretano e poliisocianurato (PIR) (VILAR, 2002).

2.1.3.3 Polioli de mamona

O óleo de mamona é obtido pela compressão das sementes da planta *Ricinus Communis*, ou por extração com solvente. Cerca de 90% do ácido graxo presente na

molécula é o ácido ricinoléico, sendo os 10% restantes constituídos de ácidos graxos não hidrolisados, principalmente dos ácidos oléicos e linoleicos (VILAR, 2002).

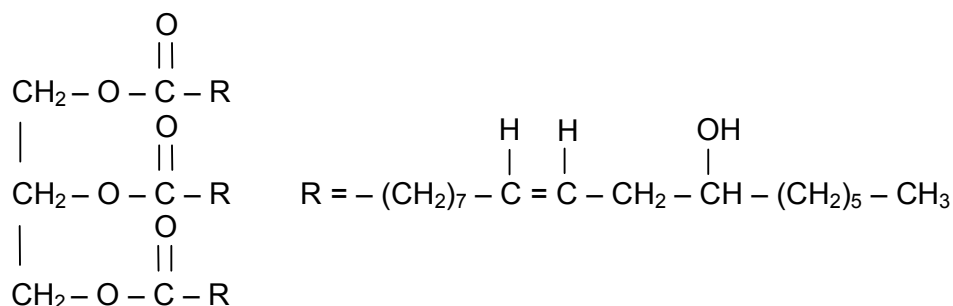


Figura 3: Óleo de mamona.

2.1.3.4 Poliol de soja

O óleo de soja é obtido da semente da planta *Glycine max* e é constituído de ácidos graxos não hidroxilados. Possui em sua estrutura aproximadamente 54% de ácido linoleico (insaturado), 23% de ácido oléico (insaturado), 8% de ácido linolênico (insaturado) e uma pequena fração dos ácidos palmítico e esteárico (saturados) (MORETTO e FETT, 1998).

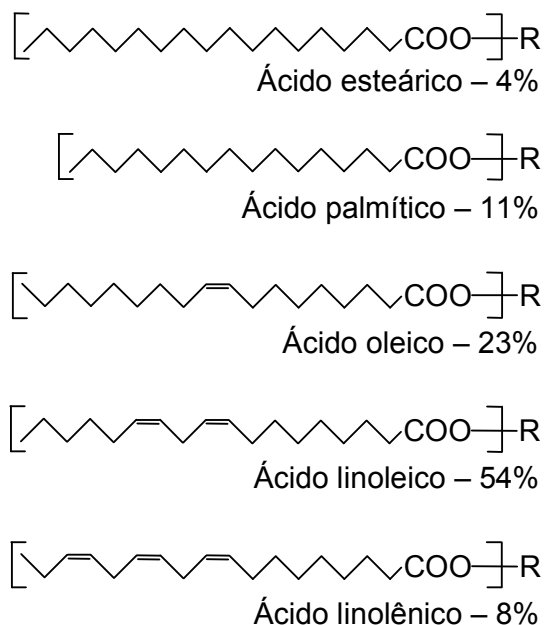


Figura 4: Representação esquemática dos ácidos graxos constituintes do óleo de soja.

Para a obtenção de poliol vegetal, um dos métodos mais utilizados consiste na reação de abertura do anel oxirano de óleos vegetais epoxidados. Primeiramente ocorre a epoxidação das duplas ligações utilizando ácido peracético ou per fórmico e em seguida a abertura do anel oxirano com metanol, catalisada por ácido (GUO et al, 2000).

Outro método de preparação de polióis vegetais é a hidroformilação. Nesta tecnologia as duplas ligações dos óleos vegetais são primeiramente convertidas a aldeídos utilizando ródio ou cobalto como catalisadores. Os aldeídos são subsequente mente hidrogenados a álcoois. A reação com trifenilfosfina-ródio é conduzida a 90-110°C, sob pressão da mistura de gases ($H_2/CO = 1:1$) de 14 MPa. Adicionalmente o produto da hidroformilação é transformado em poliol pela hidrogenação com utilização de níquel Raney. A reação com complexos carbonílicos de cobalto $[Co_2(CO)_8]$ é realizada a 120°C sob pressão da mistura de gases de 28 MPa e a hidrogenação ocorre a 180°C (GUO et al, 2002).

Um caminho pouco estudado para a obtenção de polióis vegetais é a ozonólise onde óleos vegetais, em solução de 10% (volume) de cloreto de metileno / metanol a 30-40°C em banho de acetona / gelo seco, são expostos ao ozônio. A adição lenta de borohidreto de sódio e a manutenção da temperatura na faixa de 10 - 15°C são importantes no processo. A purificação dos polióis é conseguida através da lavagem com água salgada e a camada orgânica é seca com sulfato de sódio anidro. Solventes e produtos de baixa massa molar são removidos sob pressão reduzida (PETROVIC et al, 2005).

Reação de hidroxilação de óleos vegetais em única etapa a partir do método de ácido per fórmico gerado “in situ” foi desenvolvida. Nesta reação, ácido fórmico e água oxigenada são utilizados como reagentes. Um excesso de ácido fórmico é utilizado para que ocorra a abertura do anel oxirânico e consequente mente ocorra à formação do poliol (MONTEAVARO, 2005).

O poliol de soja, utilizado neste estudo, é obtido através de uma reação, em única etapa, entre o óleo de soja e um sistema catalítico empregando elevadas temperaturas (180°C). As cadeias poliinsaturadas dos ácidos graxos do óleo de soja são hidroxiladas e desta maneira transformam-se em poliol (ENVIROFOAM, 2002).

Em tempos em que se busca a utilização de recursos ambientalmente corretos, o poliálcool derivado do óleo de soja pode apresentar as seguintes vantagens:

- ✓ O óleo de soja é uma fonte renovável, o que significa evitar a utilização de recursos não renováveis limitados, tais como os derivados da indústria petroquímica.
- ✓ A quantidade de energia requerida para converter o óleo de soja em poliálcool é consideravelmente menor que a energia requerida para converter a maioria dos poliálcoois convencionais (ENVIROFOAM, 2002).

2.1.3.5 *Poliálcoois hidrocarbonetos*

O polibutadieno líquido com terminação hidroxílica (PBLH) constitui o exemplo típico dos poliálcoois hidrocarbonetos. O PBLH é obtido pela polimerização do butadieno, iniciada pelo peróxido de hidrogênio, utilizando etanol como solvente. Os poliuretanos preparados com estrutura hidrocarbonética possuem alta resistência à hidrólise, ácidos e bases.

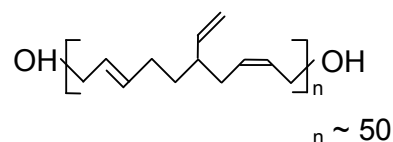


Figura 5: Microestrutura do PBLH.

2.1.4 EXTENSORES DE CADEIA E RETICULADORES

Os extensores de cadeia ou agentes de cura (funcionalidade igual a 2), e os reticuladores (funcionalidade maior ou igual a 3), são poliálcoois ou poliaminas de baixa massa molecular utilizados para melhorar as propriedades dos poliuretanos. Os extensores de cadeia são, normalmente, substâncias di-funcionais como os glicóis, diaminas e hidroxiaminas e os reticuladores são tri ou polifuncionais (OERTEL, 1993; VILAR, 2002).

Os extensores de cadeia são utilizados nos poliuretanos flexíveis, elastômeros microcelulares, elastômeros moldados por vazamento, poliuréias,

adesivos e revestimentos. Reagem com o isocianato formando segmentos rígidos de poliuretano (álcoois) ou de poliuréia (aminas). As diaminas são utilizadas como extensores de cadeia de prepolímeros na obtenção de poliuretano/uréia e poliuréia. Os reticuladores dotam o PU de ligações cruzadas covalentes e são utilizados para aumentar a reticulação nas espumas rígidas e semi-rígidas (VILAR, 2002).

Alguns exemplos de extensores de cadeia e reticuladores são listados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Extensores de cadeia e reticuladores.

Composto	Estrutura química
Etileno glicol	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Dietileno glicol	$\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$
Propileno glicol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Dipropileno glicol	$\begin{array}{c} \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
1,4 Butano diol	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
2 - metil 1,3 - propileno diol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
Dietanolamina	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Trietanolamina	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
Glicerina	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

2.1.5 ADITIVOS

Outros componentes além dos polióis e isocianatos participam nas reações de obtenção dos poliuretanos, dentre eles os catalisadores, silicones, retardantes de

chamas, agentes de expansão dentre outros. Estes serão abordados mais detalhadamente nos itens a seguir.

2.1.5.1 Catalisadores

Os catalisadores são utilizados na fabricação de poliuretanos celulares – espumas flexíveis, semi-rígidas, espumas rígidas e elastômeros microcelulares – e também nos poliuretanos sólidos – elastômeros. Revestimentos, selantes e adesivos também podem ser confeccionados mediante a ação de catalisadores. Estes representam importante função na formação das espumas. Os catalisadores aumentam a seletividade das diferentes reações químicas (ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, isocianato) ocorridas ao mesmo tempo na formação dos poliuretanos. As propriedades finais dos poliuretanos dependem destas reações e estas, por sua vez, dependem do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. Assim os catalisadores são importantes no desenvolvimento das propriedades finais dos poliuretanos (FRISCH e VOGT, 1964).

Aminas terciárias, catalisadores mais usados na fabricação dos poliuretanos, são utilizadas nas reações de polimerização do isocianato com o polioliol, formando poliuretano, e na reação de expansão do isocianato com a água, formando poliuréia e gás carbônico. Também controlam reações de formação de uréia, uretano/uréia, uretano/isocianato e isocianato/isocianato. Trietileno diamina (TEDA), N,N – dimetiletanolamina (DMEA), N, N, N', N', N'' pentametildietilenotriamina (PMDETA) e N, N – dimetilciclohexilamina (DMCHA), são exemplos de algumas aminas terciárias utilizadas como catalisadores (VILAR, 2002).

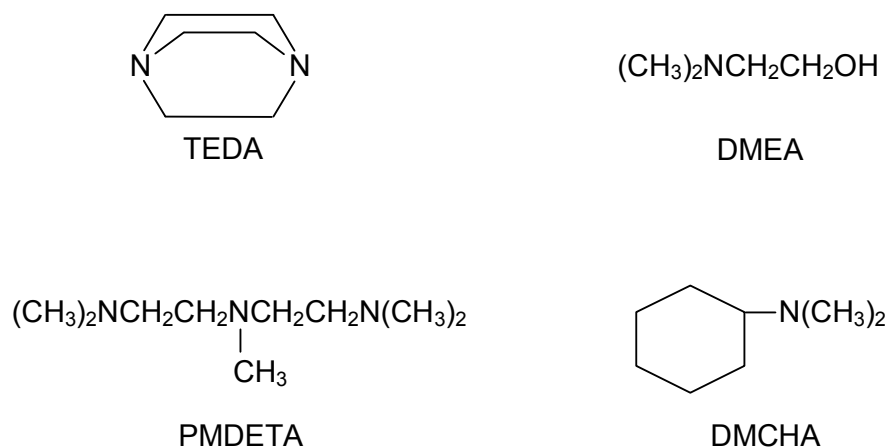


Figura 6: Exemplos de aminas terciárias utilizadas como catalisadores.

Os compostos organo metálicos também são empregados como catalisadores na reação de polimerização. Compostos de estanho são muito ativos na reação de polimerização, porém, são sensíveis à estabilidade hidrolítica, pois na presença de água ou umidade o estanho é facilmente oxidado. Octoato de estanho $[\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2]$ e dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) são os catalisadores organometálicos mais utilizados, sendo o primeiro em espumas flexíveis e o segundo usado em elastômeros microcelulares, sistemas de RIM (moldagem por injeção e reação) e elastômeros moldados por vazamento (VILAR, 2002).

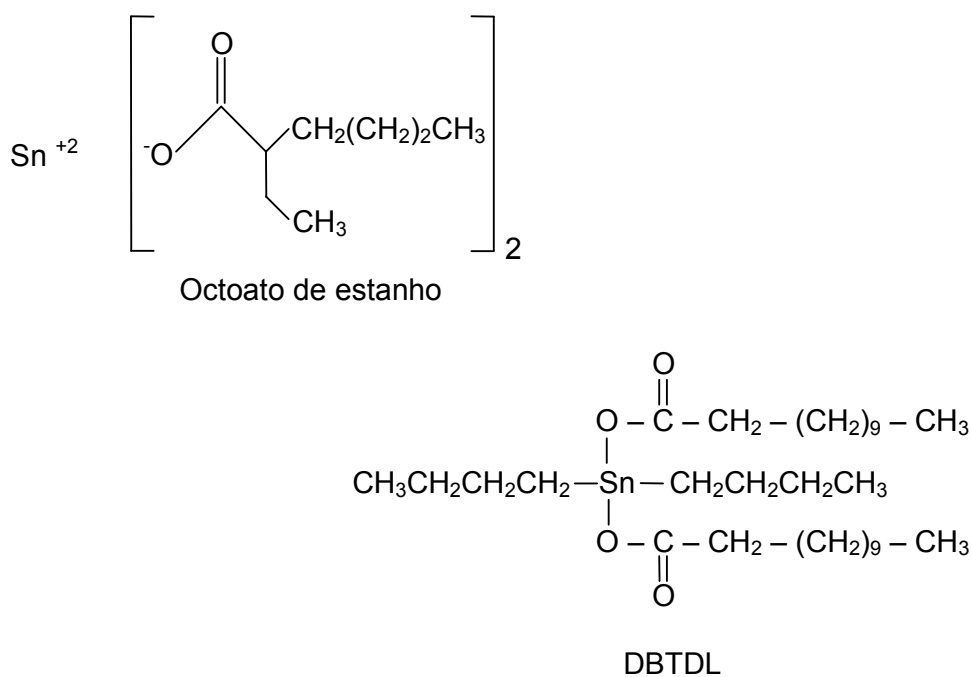


Figura 7: Estrutura dos catalisadores octoato de estanho e dibutil dilaurato de estanho.

2.1.5.2 Silicones

Os silicones são agentes tenso-ativos, particularmente usados nos poliuretanos celulares, que diminuem a tensão superficial do sistema fazendo com que a espuma se agrupe dando assim um efeito estabilizante durante o seu crescimento, evitando desta maneira a coalescência das células e colapso. Os silicones também melhoram a dispersão da água no sistema hidrofóbico polioli/isocianato e ajudam na mistura dos isocianatos e polióis.

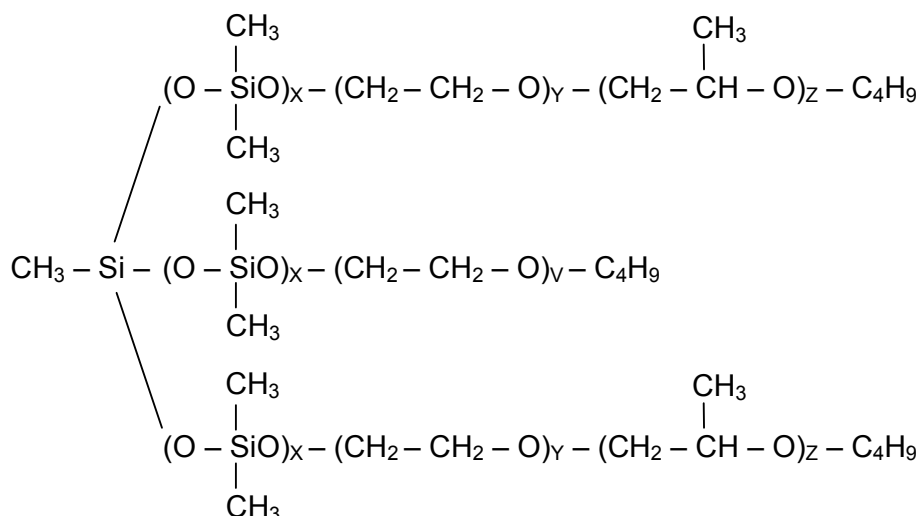


Figura 8: Exemplo de estrutura de surfactante de silicone utilizado em poliuretanos.

2.1.5.3 Retardantes de chama

Os poliuretanos são inflamáveis e para minimizar este fenômeno são usados os retardantes de chama. São utilizados para esse fim compostos fosforados e halogenados reativos como o dibromo propanol e os não reativos como o tris (dicloropropil fostato) conhecido como TCPP.

2.1.5.4 Agentes de expansão

Para a obtenção de poliuretanos celulares também são utilizados materiais que provocam a expansão do material reduzindo a sua densidade, melhorando as propriedades dielétricas e de isolamento térmico e acústico (FRISCH e VOGT, 1964). Estes são denominados agentes de expansão, sendo que dos mais utilizados estão a água e os agentes de expansão auxiliares (AEAs).

A água, classificada como agente de expansão primário, reage com os isocianatos liberando gás carbônico e este funciona como agente de expansão. Os agentes de expansão auxiliares são compostos com baixo ponto de ebulição que se volatilizam com o calor desprendido durante a reação de formação dos poliuretanos (VILAR, 2002).

Nos anos 60 os clorofluorcarbonos (CFC's) foram largamente utilizados como agente de expansão na fabricação de poliuretanos celulares, mas devido ao Protocolo de Montreal de 1987 sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio (SDOs), substâncias como os CFC's vêm sendo substituídos pelos hidroclorofluorcarbonos (HCFC's) menos danosos ao meio ambiente. Na Europa são utilizados como agente de expansão os hidrofluorcarbonos (HFC's) além dos pentanos devido ao seu potencial zero de destruição da camada de ozônio.

2.1.5.5 Outros

Outros aditivos como as cargas, agentes anti-envelhecimento, corantes e pigmentos também são utilizados na fabricação dos PU's.

2.2 TIPOS DE POLIURETANOS

Este versátil polímero pode se apresentar de várias formas:

- ✓ Espumas flexíveis
- ✓ Espumas rígidas
- ✓ Elastômeros
- ✓ Adesivos
- ✓ Selantes
- ✓ Tintas
- ✓ Revestimentos

Destas mais variadas aplicações, dar-se-á ênfase às espumas rígidas, as quais são objeto da presente Tese.

2.3 AS ESPUMAS RÍGIDAS

As espumas rígidas de poliuretano (PUR) são materiais termorrígidos (estrutura macromolecular altamente reticulada), de baixa densidade e células fechadas (o que torna o material impermeável à água). São produzidas com polióis de baixa massa molar e alta funcionalidade. Possuem alto ponto de amolecimento podendo ser usadas em temperaturas na faixa de -200°C a $+150^{\circ}\text{C}$ e apresentam boa resistência aos produtos químicos (OERTEL, 1993; VILAR, 2002).

Em comparação aos isolantes utilizados como cortiça, lã de vidro, lã de rocha, poliestireno expandido e madeira, a espuma de poliuretano apresenta menor coeficiente de condutividade térmica (fator k), indicando melhor propriedade de isolamento térmico. A Tabela 4 apresenta os valores de condutividade térmica do poliuretano e de outros materiais utilizados como isolante térmico.

Tabela 4: Propriedades térmicas de isolantes térmicos.*

Material	Densidade (kg/m^3)	Condutividade térmica a 24°C (W/mK)
Espuma de poliuretano	32	0,017
Poliestireno expandido	16	0,035
Lã de vidro	65-160	0,037
Lã de rocha	100-300	0,046
Cortiça	220	0,049
Madeira (pinho)	350-500	0,112

*VILAR, 2002.

A utilização da espuma de poliuretano no isolamento térmico de geladeiras, freezers, câmaras frigoríficas, balcões e caminhões frigoríficos possibilita redução de espessura, aumentando o espaço interno dos itens mencionados. A Figura 9 ilustra as diferentes espessuras dos diferentes materiais para alcançar o mesmo fator k .

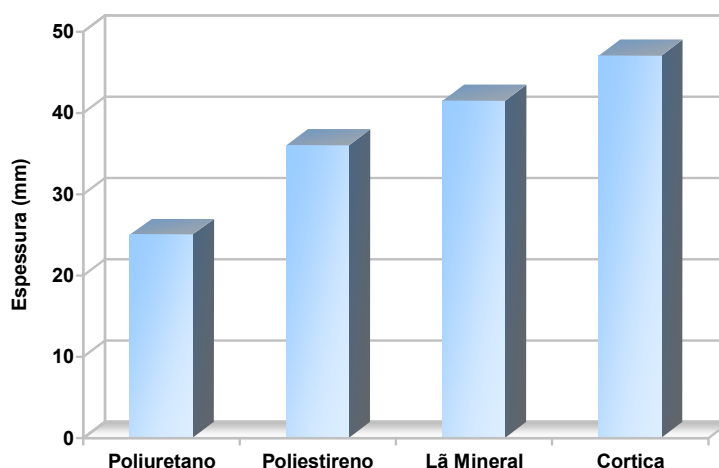


Figura 9: Gráfico comparativo das espessuras de diferentes materiais para obter o mesmo fator k (POLIURETANO, 2003).

Sua propriedade de isolamento a baixas espessuras oferece vantagens como:

- ✓ Facilidade de montagem e de processamento,
- ✓ Baixa condutividade térmica,
- ✓ Baixo peso,
- ✓ Alta resistência mecânica.

Além dessas vantagens, o isolamento térmico feito com espumas de poliuretano possibilita a redução do consumo de energia elétrica (POLIURETANO, 2003) e é um dos mais eficientes isolantes térmicos para uso na construção civil (API, 2003; POLIURETANO, 2003).

2.3.1 ESPUMAS DE POLIISOCIANURATO

Dentre as espumas rígidas, existe a de poliisocianurato (PIR), que possui um grande excesso de isocianato, e devido a isto, uma estrutura trimerizada é formada com ligações cruzadas muito estáveis (VILAR, 2002). Desta maneira, as espumas de poliisocianurato possuem excelente comportamento antichama, sendo sua utilização mais apropriada para propósitos de isolamento em altas temperaturas do que o poliuretano (API, 2003).

2.3.2 APLICAÇÕES

As espumas rígidas são utilizadas na indústria de refrigeração, no setor de transporte como caminhões frigoríficos, na construção civil como cobertura de forros e painéis sanduíches, na indústria moveleira em substituição à madeira, como isolamento de tubos e tanques dentre outras aplicações.

2.3.3 OS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Os processos de fabricação das espumas rígidas podem ser:

- ✓ Descontínuo
- ✓ Semicontínuo
- ✓ Contínuo

A injeção do sistema de poliuretano pode ser:

- ✓ Manual
- ✓ Mecânica.

2.3.3.1 *Injeção manual*

O processo de injeção manual consiste basicamente em determinar as quantidades de poliol e isocianato desejadas e agitá-las manualmente (POLIURETANO, 2003). O procedimento baseia-se em pesar ou medir volumetricamente as matérias primas no estado líquido de diferentes viscosidades e densidades, juntá-las em recipiente apropriado e misturá-las mediante um agitador mecânico. Depois, a mistura de reação que se forma é vertida em um molde. Na falta de uma máquina de espumação, este método realizado devidamente pode ser eficaz para a produção limitada de espumas (TORREIRA, 1980).

2.3.1.1 Injeção mecânica

No processo mecânico, as máquinas de injeção podem ser de baixa ou de alta pressão. Em ambos os processos a máquina faz a dosagem do poliol e do isocianato, misturam o sistema e o injeta (POLIURETANO, 2003).

Baixa pressão

Neste método, os componentes são injetados em uma câmara e são misturados mecanicamente mediante um agitador hidráulico ou por um motor elétrico, como pode ser visualizado na Figura 10.

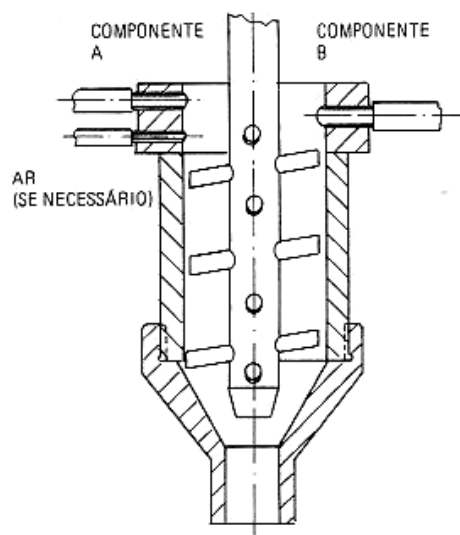


Figura 10: Mistura mediante agitador mecânico (TORREIRA, 1980).

Alta pressão ou contra-corrente

Os componentes injetados sob alta pressão na câmara se misturam de maneira homogênea sem necessidade de agitação mecânica.

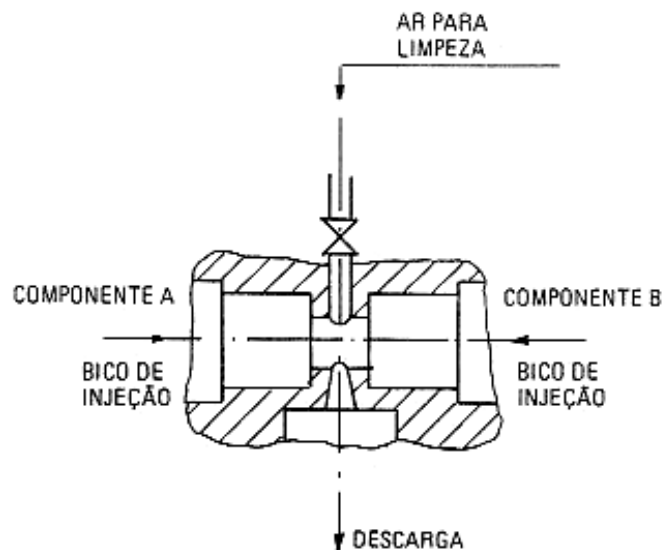


Figura 11: Mistura por injeção contra-corrente (TORREIRA, 1980).

Existem dois tipos de cabeçote de mistura: o tipo de acionamento por pressão e o tipo de acionamento mecânico. Nas cabeças de mistura do tipo de acionamento por pressão, a passagem para a câmara de mistura é obturada por embocaduras carregadas de mola.

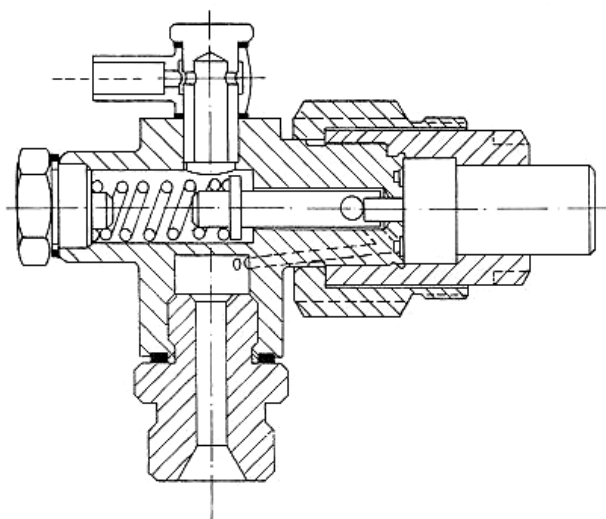


Figura 12: Cabeçote de mistura de acionamento por pressão (TORREIRA, 1980).

O cabeçote de mistura mecanicamente ativado possui embocaduras que abrem e fecham mecanicamente (TORREIRA, 1980).

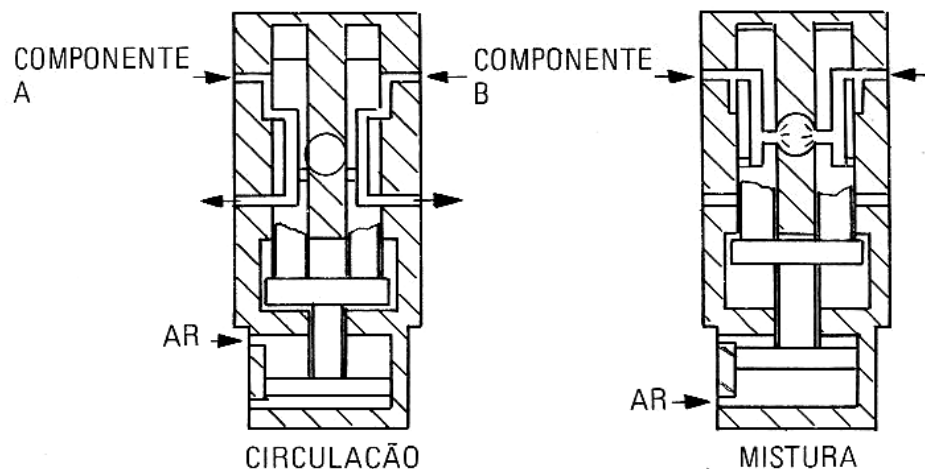


Figura 13: Cabeçote de mistura mecanicamente ativado (TORREIRA, 1980).

A diferença básica entre esses processos está na presença ou na ausência de ar.

Nas máquinas de baixa pressão todo o processo é feito na presença de ar, incorporando bolhas. Nas máquinas de alta pressão o processo de injeção ocorre sem a presença de ar excluindo a ocorrência de bolhas e proporcionando um visual mais atraente às espumas do que as máquinas de baixa pressão.

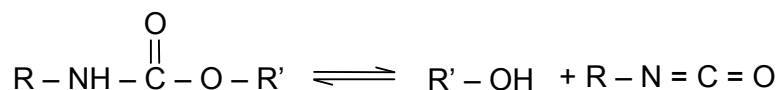
2.4 DEGRADAÇÃO DOS POLIURETANOS

2.4.1 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A estabilidade térmica dos poliuretanos depende da estrutura do polímero. Poliuretanos originados de polióis a base de álcoois primários e secundários iniciam a degradação, embora muito lentamente, a 150-200°C enquanto que poliuretanos originados de álcoois terciários se decompõem a temperaturas tão baixas quanto 50°C (FRISCH e VOGT, 1964).

A presença de outros reagentes, especialmente os catalisadores, influencia na estabilidade dos poliuretanos. Em geral, a degradação térmica pode ocorrer por alternadas maneiras levando a diferentes produtos finais (FRISCH e VOGT, 1964).

A equação a seguir representa a dissociação do grupo uretano em álcool e isocianato a 150-200°C.



Ingham and Rapp (1964) estudaram a decomposição do poliuretano formado por diisocianato de tolueno (TDI) e polipropileno glicol (PPG) e verificaram que a degradação a baixa temperatura (~ 200°C) inicia uma substancial regeneração do PPG e do TDI. Também encontraram evidências de formação de insaturação, amina aromática e dióxido de carbono. A temperaturas acima de 250°C, a cisão das ligações do poliéter torna-se evidente.

2.4.2 BIODGRADAÇÃO

Variações no padrão de degradação de diferentes poliuretanos são atribuídas às propriedades tais como orientação molecular, cristalinidade, “cross-linking” e grupos químicos presentes na cadeia molecular (PATHIRANA e SEAL, 1983).

Na literatura existem muitos relatos da suscetibilidade dos poliuretanos ao ataque de fungos e bactérias. Os poliuretanos base poliéster são mais suscetíveis ao ataque de fungos que outros tipos de poliuretanos (DARBY e KAPLAN, 1968; KAPLAN et al., 1968; OSSEFORT e TESTROET, 1966). Estudos apontam que poliuretanos preparados com diisocianatos alifáticos lineares são significativamente mais resistentes ao ataque de fungos que poliuretanos preparados com diisocianatos aromáticos (KIM e KIM, 1998).

A regularidade nos polímeros sintéticos permite às cadeias poliméricas um fácil empacotamento, resultando na formação de regiões cristalinas. Isto limita a acessibilidade das cadeias poliméricas à degradação, considerando que regiões amorfas do PU podem se degradar mais facilmente (HOWARD, 2002).

Huang e Roby (1986) observaram que a degradação do PU ocorre de maneira seletiva, com a região amorfa sendo degradada primeiramente à região cristalina. Também observaram que poliuretanos com longas unidades de repetição

e grupos hidrolíticos possuem menos empacotamentos em regiões cristalinas que outros poliuretanos, sendo assim mais suscetíveis à biodegradação.

Kay et al (1991) investigaram a atividade de várias bactérias em poliuretano base poliéster. Nove das dezesseis bactérias estudadas cresceram isoladamente no poliuretano e testes de resistência à compressão e alongamento apresentaram um significativo decréscimo destas propriedades, revelando que o poliuretano base poliéster sofreu degradação pela ação bacteriana.

2.5 MÉTODOS DE RECICLAGEM DOS POLIURETANOS

A indústria de poliuretano tem trabalhado para encontrar tecnologias viáveis para a recuperação e a reciclagem de resíduos de poliuretano - tanto de produtos descartados como de processos. Entre os métodos tecnológicos disponíveis para a reciclagem dos poliuretanos encontra-se a recuperação de energia através de incineração controlada, pirólise, hidrogenação, hidrólise, glicólise e reciclagem mecânica.

2.5.1 RECUPERAÇÃO DE ENERGIA

A incineração com recuperação de energia é uma solução ambientalmente responsável para o gerenciamento de resíduos de espumas de poliuretano (ISOPA, 2001).

Tecnologias atuais podem converter poliuretanos em energia com valor agregado. O valor calórico de 1 quilo de resíduo polimérico é comparável ao de 1 litro de óleo combustível e maior que a do carvão. Os resíduos poliméricos contidos no resíduo sólido municipal contribuem com 30% deste valor calórico, permitindo a produção de eletricidade, vapor ou calor (KAMINSKY, 1992).

O *Polyurethane Recycle and Recovery Council*¹ (PURRC) realizou um experimento nos Estados Unidos, no qual espuma flexível de poliuretano (20% em

¹ Conselho de Reciclo e Recuperação de Poliuretano

peso) foi adicionada ao incinerador juntamente com resíduo sólido municipal comum. A adição de poliuretano gerou um valor significativo de BTUs, reduzindo a utilização de combustível fóssil. A operação do forno e a geração de fumaça permaneceram os mesmos e, as emissões dentro dos limites de operação.

Em casos de recuperação de energia de espumas rígidas que contenham CFC's e HCFC's, em sua estrutura, não é aconselhável separar os gases das espumas, e sim misturá-las após moagem a outros materiais combustíveis. A eficiência da destruição destes gases dissolvidos na matriz da espuma é melhor que em sua fase gasosa.

Durante a combustão pode ocorrer liberação de HCl ou HF, podendo também emitir dioxinas. Atualmente é utilizado gás de lavagem reduzindo a emissão de HCl aos limites legais (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Também pode ocorrer, durante a combustão, liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de pigmentos, cargas ou estabilizantes presentes na espuma (KAMINSKY, 1992).

Na Europa, a *European Diisocyanate and Polyol Producers Association* (ISOPA)² apóia a incineração, cuidadosamente controlada, para conversão de resíduo pós-consumo em energia. Incineradores de resíduo sólido municipal com recuperação de energia e tecnologia de emissão limpa de gases estão localizados em muitas nações da Europa. Suíça, Suécia, Alemanha e Dinamarca utilizam este processo para prover eletricidade e calor às comunidades. Até 10% da necessidade de energia doméstica pode ser gerada por estas unidades locais (API, 2003; ISOPA, 2001). Esta opção de reciclagem vem sendo aceita cada vez mais.

2.5.2 PIRÓLISE

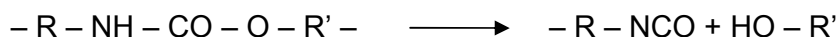
A pirólise, que consiste em outra técnica de reciclagem, utiliza um ambiente aquecido livre de oxigênio para quebrar e decompor poliuretano e plásticos em gás e óleo (API, 2003; GEOCITIES, 2003; KOMPAC, 2003;).

² Associação dos Produtores de Diisocianatos e Polióis da Europa

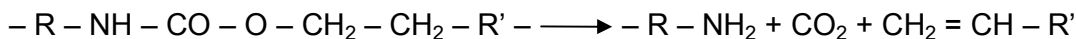
De acordo com Yoshitake (1995) a decomposição térmica do poliuretano inicia-se aos 170°C e intensifica-se aos 200°C. A decomposição do poliuretano pode dar origem aos compostos originais (diisocianatos e polióis) ou aminas, oleofinas e dióxido de carbono devido à ruptura das cadeias poliméricas e subseqüentes reações secundárias. Os diisocianatos formados durante a decomposição térmica podem reagir formando carbodiimidas. Quando a temperatura alcança 300°C, a decomposição do poliuretano praticamente se completa. A 320°C a carbodiimida se degrada produzindo isocianato o qual evapora aproximadamente a 290°C.

Dyer e Wright (1959), indicam três caminhos com temperaturas iniciais de 200 – 300°C para separação das ligações uretânicas.

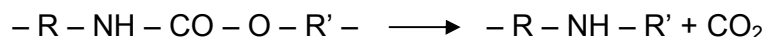
Dissociação para isocianato e álcool:



Dissociação para aminas primárias, oleofinas e dióxido de carbono:



Eliminação do dióxido de carbono, conduzindo à formação de aminas secundárias:



Lattimer, Muenster e Budzikiewicz (1990) estudaram a degradação de poliuretanos segmentados preparados por MDI, PBA³ e BDO⁴. A baixas temperaturas (< 300°C), a maioria dos produtos da pirólise foi proveniente da reação de dissociação (isocianato e álcool). Em temperaturas elevadas tornou-se proeminente a degradação do poliéster em oligômeros cíclicos.

Ravey e Pearce (1997) estudaram a pirólise de espumas de poliuretano preparadas com TDI e um composto poliéter (glicerol / óxido de propileno / óxido

³ Adipato de butileno

⁴ 1,4 Butanodiol

de etileno) a temperatura de 320 – 360°C e atmosfera de nitrogênio. Nestas condições, o resíduo consistiu basicamente em poliol regenerado.

Os óleos e gases obtidos na pirólise são purificados por métodos petroquímicos padrões. A pirólise é um processo complicado, pois a degradação das macromoléculas requer alta quantidade de energia (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

2.5.3 HIDROGENAÇÃO

A hidrogenação apresenta-se como uma etapa adicional à pirólise, na qual ocorre a produção de gases e óleos puros, através de uma combinação de calor, pressão e hidrogênio.

Tanto a pirólise quanto a hidrogenação são processos muito dispendiosos no que diz respeito à manutenção. No mundo, as poucas unidades existentes operam em regime experimental, tendo um baixo poder de processamento, tornando o custo operacional demasiadamente elevado.

2.5.4 RECICLAGEM QUÍMICA (QUEMÓLISE)

A reciclagem química é a despolimerização aplicável à reciclagem dos poliuretanos e de outros materiais poliméricos como os poliésteres (PET)⁵ e poliamidas (Nylon). Neste tipo de tratamento, as moléculas são quebradas em pequenos pedaços, os quais podem ser reaproveitados em apropriados polímeros para uso similar àqueles aos quais os componentes originais foram empregados.

A reciclagem química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil ela ainda está em desenvolvimento (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

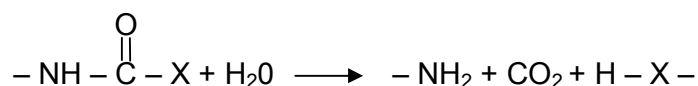
Os reagentes tipicamente empregados para quebrar as ligações uretano e uréia na reciclagem química dos poliuretanos são a água na hidrólise, glicóis na glicólise, ácidos orgânicos na acidólise e aminas na aminólise (RASSHOFER, 2002).

⁵ Poli (tereftalato de etileno)

2.5.4.1 Hidrólise

A hidrólise, reação do poliuretano com água à alta temperatura, conduz à recuperação de polióis e diaminas (API, 2003; RASSHOFER, 2003). Os polióis podem ser utilizados como combustíveis eficazes e as diaminas podem ser reutilizadas para produzir outros poliuretanos (API, 2003).

Mahoney et al (1974) investigaram a hidrólise de resíduos de espumas flexíveis de poliuretano. Neste estudo, água superaquecida a 200°C converteu a espuma em um líquido mais denso que a água, após 15 minutos de reação. Do líquido de duas fases produzido pela hidrólise foram isolados 65-85% de tolueno diamina (TDA) e 90% de poliol. A reação de resíduos de espumas flexíveis com água superaquecida é dada pela equação química mostrada a seguir.



Sendo que X representa ou um poliol ou uma ligação $-\text{NH}-$

A hidrólise foi muito estudada nos anos 70, entretanto, este tipo de processo foi incapaz de ser viabilizado além da escala piloto.

2.5.4.2 Glicólise

A glicólise produz polióis através da reação de resíduos de poliuretano com dióis à temperaturas acima de 200°C (POLYURETHANE, 2003).

A Figura 14 representa um esquema de glicólise.

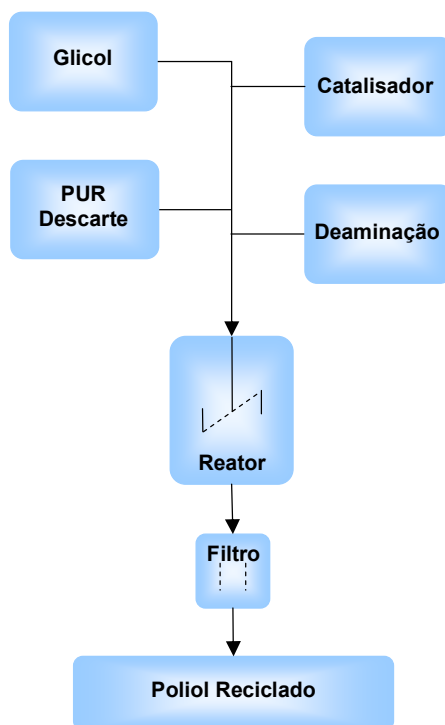


Figura 14: Esquema de reciclagem química – glicólise (POLYURETHANE, 2003).

Wu et al (2002) investigaram a glicólise de resíduos de espumas de poliuretano de refrigeradores descartados. A glicólise ocorreu à temperatura constante (220°C) e pressão atmosférica. Dietilenoglicol (DEG) e acetato de potássio foram utilizados como solvente e catalisador respectivamente. O produto da glicólise consistiu principalmente em polióis contendo materiais líquidos juntamente com pequenas frações de CO₂, clorofluorcarbonos (CFCs) e hidrocarbonos (gases). A recuperação deste polioliol ocorreu através de destilação. Foi observado que, em geral, o número de hidroxilas do produto da glicólise aumentou com o aumento do tempo de reação, indicando maior grau de decomposição.

Fukaya et al (2006) estudaram a reciclagem química de rejeitos de espumas rígidas de poliuretano através de duplo aquecimento, utilizando dietanolamina como agente de decomposição. Para indicar o grau de decomposição dos rejeitos de poliuretano, foi analisada a viscosidade do produto regenerado, pois quanto menor a viscosidade do produto maior a decomposição da espuma. O processo de duplo aquecimento melhorou a reprodutibilidade do produto regenerado e a eficiência de energia no processo de decomposição.

Murai et al (2003) examinaram a glicólise de espumas rígidas de poliuretano, sob várias condições, e verificaram que o dipropileno glicol (DPG) e o tetraetileno glicol dissolvem a espuma em tempo menor que os polipropilenos glicóis e os polietilenos glicóis. Polióis com alta funcionalidade necessitam de tempo maior para dissolução que os glicóis. Hidróxidos de metais alcalinos como KOH promovem a dissolução das espumas com maior eficiência que outros tipos de catalisadores em igual concentração. Partículas menores de espumas são dissociadas em menor tempo, e uma menor razão entre DPG/PU necessita de maior tempo de reação para a viscosidade do produto da dissociação tornar-se constante. Aumentando a razão glicol/poliuretano, obtém-se uma melhora no grau de decomposição da espuma.

Os produtos da glicólise de espumas rígidas de poliuretano dependem não somente da natureza química dos polímeros, mas também da temperatura, dos catalisadores, dos tipos de glicóis e da razão glicol/polímero. O uso de acetato de potássio aumenta a quantidade de aminas no produto da glicólise de espumas rígidas de poliuretano. O teor de amina presente no polioli recuperado é um importante fator para o reuso posterior, pois resulta em efeitos diversos em um processo de polimerização como a trimerização ou dimerização do isocianato ou conversão do isocianato em carbodiimida (SCHEIRS, 1998).

Troev et al (2000) investigaram a degradação química (190°C) de poliuretanos base polioli poliéter e polioli poliéster, através de trietil fosfato. Foi verificado que a viscosidade dos produtos degradados diminuiu com o aumento da degradação. Os resultados obtidos mostraram que a degradação das espumas flexíveis com trietil fosfato incluiu duas reações simultâneas: uma reação de troca com precipitação do grupo uretânico e do grupo etóxi do ácido fosfórico, resultando em quebra da cadeia polimérica e outra reação de alquilação do grupo uretânico pelo trietil fosfato. O resultado desta degradação química são oligouretenos contendo fósforos.

Molero et al (2004) conduziram uma glicólise (189°C) de espumas flexíveis (base polioli poliéter) de poliuretano com diferentes glicóis (monoetileno glicol (MEG), dietileno glicol (DEG), 1, 2 propileno glicol (MPG) e dipropileno glicol (DPG)) e catalisadores (dietanolamina (DEA) e butóxido de titânio (IV)). O dietileno glicol apresentou-se como o mais indicado glicol para obtenção de polióis recuperados de alta qualidade e a dietanolamina, como catalisador, provou ser uma alternativa

econômica aos catalisadores organometálicos como os compostos de titânio. Segundo Molero et al (2004) o polioli recuperado, apresentou boas expectativas para ser aplicado com sucesso em novas sínteses de espumas flexíveis de poliuretano.

Prociak e Pielichowski (2004) estudaram as propriedades de espumas rígidas e flexíveis de poliuretano sintetizadas a partir de polióis recuperados por glicólise. Os glicóis utilizados foram o etileno glicol e o dietileno glicol, sem adição de catalisadores, para possibilitar redução de energia e custos. O produto obtido apresentou número de hidroxilas na faixa de 300-450 mgKOH/g. Espumas flexíveis e rígidas foram preparadas com uma mistura de polioli virgem e polioli recuperado. As espumas rígidas preparadas com 40% de polioli recuperado através da glicólise apresentaram condutividade térmica igual ou menor que espumas preparadas apenas com polioli virgem. Nas espumas flexíveis a adição de polioli recuperado foi limitada em 20%.

O reciclo de sobras de espumas de poliuretano através da glicólise e posterior utilização dos polióis recuperados em novas espumas foi motivo de investigação por Sendjarevic (2007). A glicólise foi conduzida a 180 – 210°C, utilizando DPG e KOH como catalisador. Novas espumas foram preparadas com adição dos polióis recuperados e algumas propriedades foram altamente afetadas, pois a estrutura química dos polióis recuperados apresentou diferenças significativas em relação aos polióis virgens. Os polióis recuperados possuem larga distribuição de massa molar e apenas uma limitada quantidade pode ser utilizada em misturas com polióis virgem para preparar poliuretanos com propriedades úteis.

Outro desafio para a reciclagem dos poliuretanos consiste em obter quantidade sustentável de rejeitos utilizáveis. Existem muitos desafios no caso de rejeitos pós-consumo, incluindo coleta e estocagem, transporte de materiais de baixa densidade em longas distâncias, além da classificação e caracterização de materiais com histórico desconhecido. Os rejeitos podem estar contaminados com materiais orgânicos e inorgânicos incluindo alguns potencialmente perigosos (RASSHOFER, 2001).

2.5.5 RECICLAGEM MECÂNICA

O processo de reciclagem mecânica envolve a micronização, prensagem adesiva, colagem de partículas e moldagem por compressão (API, 2003).

✓ Micronização

Nesse processo, poliuretanos flexíveis, industrial e pós-consumo, são transformados em pó para serem reutilizados na produção de novas espumas.

✓ Prensagem adesiva

Pedaços de poliuretano são revestidos neste processo com um aglutinante e curados sob temperatura e pressão. Reforços de tapetes e capachos são produzidos por este método.

✓ Colagem de partículas

Neste processo, pedaços recuperados de espuma flexível de poliuretano são colados, porém sem utilização de temperatura e pressão. Por este método são produzidos forros para tapete e pisos para prática de esportes.

✓ Moldagem por compressão

Caracteriza-se pela moldagem de pedaços de poliuretano sob calor e pressão para produzir partes rígidas como capas para bombas e motores.

O *Polyurethane Recycle Recovery Council* estudou a possibilidade de incorporar rejeitos de espumas rígidas pulverizadas na fabricação de espumas flexíveis novas. Os rejeitos de poliuretano foram incorporados em formulações de diferentes densidades na proporção de 5 e 10% em peso do polioli. A adição dos rejeitos aumentou a nucleação da blenda polioli/TDI produzindo uma mistura mais

espumada durante a transferência do misturador à caixa. Resultados apontaram que, devido aos limites de viscosidade, a incorporação de rejeitos pulverizados de espuma rígida limitou-se a 10%. As propriedades das espumas flexíveis apresentaram empobrecimento quando comparadas ao desempenho das espumas flexíveis comerciais (API, 2003).

Rosalini et al (2004) investigaram as propriedades físicas e mecânicas de espumas flexíveis, utilizadas em bancos de automóveis, obtidas através da incorporação de grânulos de poliuretano pós-consumo, o qual foi oriundo de veículos, separado das estruturas metálicas, moído, lavado e seco. O poliuretano pós-consumo moído foi então adicionado à formulação virgem totalizando 10% do total da nova espuma. Testes de resistência ao rasgo, tensão, alongamento, compressão e densidade foram utilizados para caracterizar as espumas que atingiram a maioria das especificações da indústria automotiva.

Em outro estudo, Rosa e Guedes (2003) analisaram a reciclagem mecânica de poliuretano elastômero oriundo de resíduos industriais automotivos pré-consumo. Resíduos industriais de borracha de vedação automotiva foram moídos, misturados e homogeneizados às resinas virgens, formando um novo material. Testes de resistência à tração, resistência à perda por abrasão e dureza foram utilizados para caracterização deste material. De acordo com Rosa e Guedes (2003), foi possível a incorporação de grande quantidade de resíduo industrial de poliuretano automotivo, atingindo propriedades satisfatórias e adequadas à aplicação em produtos como pisos para academias de ginástica e pistas de atletismo.

A maioria dos estudos realizados para reciclar poliuretanos diz respeito a reciclagem de espumas flexíveis e elastômeros, deixando a reciclagem de espumas rígidas em segundo plano.

Os poliuretanos apresentavam em 2004 uma previsão de consumo mundial em torno de 10,8 milhões de toneladas, sendo que, deste total, de 10% a 12% de espumas rígidas utilizadas no isolamento térmico de geladeiras, freezers e caminhões frigoríficos (VILAR, 2002).

Os refrigeradores e congeladores possuem uma vida útil em torno de 15 a 20 anos (ASHRAE, 1983) e num futuro próximo contar-se-á com o total de resíduos da produção atual mais os resíduos já existentes de poliuretano depositados em ferros

velhos e lixões. Este impacto será consideravelmente maior em termos de volume, pois os poliuretanos são materiais leves, porém volumosos.

A utilização das sucatas de poliuretano juntamente com poliuretano virgem na confecção de placas para uso em isolamento térmico ou na construção pode ser apresentada como uma solução economicamente atrativa, considerando que as sucatas podem ser novamente introduzidas na cadeia produtiva com maior valor agregado.

Com o objetivo de reciclar e reutilizar espumas rígidas de poliuretano, um novo material foi desenvolvido, composto por poliol petroquímico, poliol vegetal e sucata de poliuretano. A adição de diferentes granulometrias e porcentagens de sucata foram avaliadas, a fim de se estabelecer a melhor composição deste novo material.

Em comparação aos outros métodos de reciclagem como a pirólise e a hidrogenação, o método proposto apresenta vantagens devido ao alto poder de processamento e aos custos mais reduzidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

- ✓ Cera incolor com silicone

Fornecedor: Canário

- ✓ Diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI)

Fornecedor: Basf Poliuretanos Ltda.

Tabela 5: Característica do diisocianato de 4,4' difenilmetano.

Característica	Limite inferior	Limite superior
Aspecto a 25°C: Líquido castanho escuro		
Teor de NCO (MA 005)	30,50%	32,50%
Viscosidade a 25°C (MA 007)	150 mPa.s	290 mPa.s

- ✓ HCFC 141 b

Fornecedor: Du Pont do Brasil S/A

Tabela 6: Característica do HCFC 141 b.

Análise	Especificação
Pureza	Min. 99.5%
Umidade	Máx. 60 ppm
Resíduo	Máx. 0,01%v/v
Acidez	Máx. 1 ppm
GNC	NA
Ponto de ebulição	-

- ✓ Karl Fischer isento de Piridina

Fornecedor: Merck

- ✓ Metanol

Fornecedor: Merck

- ✓ N,N – dimetilciclohexilamina

Fornecedor: Air Products and Chemicals, Inc.

Tabela 7: Característica do N,N dimetilciclohexilamina.

Análise	Limite inferior	Limite superior
Pureza	99,0 %W	
Cor		0,25 Apha
Água		50 %W

- ✓ N,N,N',N'',N'' Pentametildipropilenotriamina

Fornecedor: Nitroil Europe Handels GmbH

Tabela 8: Característica do N,N,N',N'',N'' Pentametildipropilenotriamina.

Análise	Especificação
Pureza	min. 98.5 m%
Água	máx. 0.5 m%
Cor (Pt/Co)	máx. 150

- ✓ Poliol poliéter

Fornecedor: Basf Poliuretanos Ltda

Tabela 9: Característica do poliol poliéter.

Característica	Limite inferior	Limite superior
Aspecto: Líq. Amarelo a castanho (MA 021)		
Índice de hidroxila, mgKOH/g (MA 001)	390 mgKOH/g	420 mgKOH/g
Água por Karl Fischer (MA 017)	-	0,15%

✓ Poliol vegetal

Fornecedor: Envirofoam do Brasil Polióis Ltda

Tabela 10: Característica do poliol vegetal.

Característica	Limite
Número de hidroxilas	300± 20 mgKOH/g
Teor de Água, KF	0,15 ± 0,01%
Viscosidade (25°C)	330 ± 50 cps
pH	7 – 8

✓ Polissiloxano poliéter modificado

Fornecedor: Air Products Brazil Ltda

Tabela 11: Característica do polissiloxano poliéter modificado.

Característica	Limite inferior	Limite superior
Viscosidade a 25°C	200,00 cstk	400,00 cstk
Aparência		
Cor		350 Apha

✓ Tris (dicloropropil fosfato)

Fornecedor: Akzo Nobel Química Ltda

Tabela 12: Característica do Tris (dicloropropil fosfato).

Análise	Especificação
Aspecto	Líquido claro límpido
Cor	Máx. 75 Apha
Viscosidade cps @ 25°C	60 – 75 cps
Densidade 25°C	1.260 – 1.300 g/cm ³
Fósforo	9,2 – 9,8 Wt%
Índice de acidez	Máx. 0.1 mgKOH/g
Água	Máx 0.1%

✓ PU sucata

O poliuretano sucata proveniente da retirada de câmaras e balcões frigoríficos com defeitos de fabricação foi cedido pela empresa Eletrofrío, localizada na cidade de Curitiba – Paraná. O poliuretano sucata apresentava densidade aproximada de 42 kg/m^3 , e estava armazenado a céu aberto por tempo superior a um ano.

3.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Analizador dinâmico-mecânico módulo de compressão Netzsch, modelo 242; balança eletrônica – Marte, modelo AS 2000C, sensibilidade: 0,01 gramas, reprodutibilidade: 0,01 gramas; copo plástico descartável: capacidade 500 ml; cronômetro – Citizen; equipamento Laser Comp Fox 200; equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851^e; equipamento – Olympus, modelo BX-60; microscópio – PHILIPS, modelo FEI Quanta 200; espectrofotômetro – Bomem, modelo MB-100; estufa – Odontobrás, modelo ECB 1.3 Digital; freezer/cooler – Electrolux, modelo H160; furadeira – Black & Decker, rotação: 2800 min^{-1} ; hélice de três pás; liquidificador – Arno, modelo Duetto; mangueira plástica, diâmetro: 1 mm; máquina de tração – INSTRON, modelo 4467; microscópio – Olympus, modelo CZ-CTV; molde de alumínio, dimensões 30 x 30 x 0,05 mm; papel indicador universal em varetas – Merck; peneira – Bertel, abertura 1,4 mm, 4,75 – 12,5 mm, 12,5 - 25 mm; serra dentada – Nicholson, 24 dentes por polegada; termômetro; titulador Karl Fischer – Analyser, modelo KF 1000; trena; viscosímetro – Brookfield modelo LVDV – I - spindle – Brookfield, n° 2.

3.3 POLIURETANOS UTILIZADOS

Neste estudo foram utilizadas duas formulações de poliuretano virgem e poliuretano sucata para a confecção das placas.

3.3.1 FORMULAÇÕES DE POLIURETANO VIRGEM

As formulações de poliuretano virgem foram preparadas da maneira como segue:

Inicialmente, adicionou-se em copo plástico descartável quantidade determinada de massa de poliol, surfactante e retardante de chama. Estes componentes foram misturados, e em seguida incorporou-se à mistura, massa previamente determinada de catalisadores, água e agente de expansão. O sistema foi novamente misturado até obtenção de fase homogênea.

Foram preparadas duas formulações de poliuretano virgem, denominadas de A e B, sendo que a formulação A foi preparada utilizando como poliol apenas do tipo poliéter petroquímico e a formulação B, utilizando poliol poliéter petroquímico e poliol vegetal a base de óleo de soja. As matérias primas das formulações A e B foram utilizadas visando qualidade e baixo custo.

As Tabelas 13 e 14 mostram a exata composição das formulações.

Tabela 13: Formulação A.

Componente	Denominação	Massa (g)
Poliol	Poliol poliéter	100,00
Surfactante	Polisiloxano poliéter modificado	2,00
Retardante de chama	Tris (dicloropropil fosfato)	7,00
Catalisador	N,N,N',N'',N''' Pentametildipropilenotriamina	0,80
Catalisador	N,N - dimetilciclohexilamina	0,10
Agente de expansão primário	Água	2,50
Agente de expansão secundário	HCFC 141 b	25,00

Tabela 14: Formulação B.

Componente	Denominação	Massa (g)
Poliol	Poliol poliéter	78,00
Poliol	Poliol vegetal	22,00
Surfactante	Polisiloxano poliéter modificado	2,00
Retardante de chama	Tris (dicloropropil fosfato)	7,00
Catalisador	N,N,N',N'',N''' Pentametildipropilenotriamina	0,60
Catalisador	N,N - dimetilciclohexilamina	0,05
Agente de expansão primário	Água	2,30
Agente de expansão secundário	HCFC 141 b	25,00

A adição de 22 g de polioli vegetal na formulação seguiu as orientações do fabricante, que recomenda um máximo de 20% de adição do polioli vegetal no total das formulações, além de manter o mais próximo possível o número de hidroxilas das duas formulações.

3.3.2 PU SUCATA

O poliuretano sucata utilizado foi triturado em liquidificador ou cortado manualmente. Em seguida, com a utilização de peneiras, foi separado por granulometria. A Tabela 15 a seguir mostra a denominação utilizada para as diferentes granulometrias.

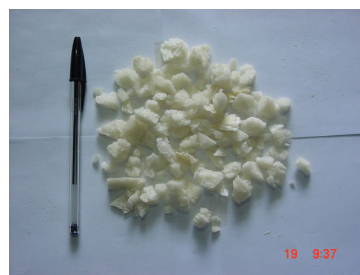
Tabela 15: Granulometria do PU sucata.

Denominação	Abert. (mm)	ABNT/ASTM	TYLER/MESH
Granulometria (1)	1,4	14	12
Granulometria (2)	4,75	4	4
	12,5	½'	-
Granulometria (3)	12,5	½'	-
	25	1'	-

A Figura 15 apresenta amostras de PU sucata nas diferentes granulometrias.



Granulometria (1)



Granulometria (2)



Granulometria (3)

Figura 15: Poliuretano sucata com suas diferentes granulometrias.

As diferentes granulometrias foram escolhidas visando uma melhor homogeneização da nova espuma (poliuretano virgem + poliuretano sucata).

3.4 PLACAS DE PU VIRGEM E PU SUCATA

Placas com formulação de poliuretano virgem (A e B) e placas com uma mistura de formulação de poliuretano virgem (A e B) e poliuretano sucata em diferentes porcentagens foram confeccionadas e denominadas conforme descrito nas Tabelas 16 e 17 a seguir.

Tabela 16: Denominação das amostras com formulação A e PU sucata.

Formulação A		
Granulometria (mm)	Poliuretano sucata (%)	Denominação da amostra
-	-	A. VIRGEM
$PU \leq 1,4$ (1)	10	A-1.10
	15	A-1.15
	20	A-1.20
$4,75 < PU \leq 12,5$ (2)	10	A-2.10
	15	A-2.15
	20	A-2.20
$12,5 < PU \leq 25,0$ (3)	10	A-3.10
	15	A-3.15
	20	A-3.20

Tabela 17: Denominação das amostras com formulação B e PU sucata.

Formulação B		
Granulometria (mm)	Poliuretano sucata (%)	Denominação da amostra
-	-	B.VIRGEM
$PU \leq 1,4$ (1)	10	B-1.10
	15	B-1.15
	20	B-1.20
$4,75 < PU \leq 12,5$ (2)	10	B-2.10
	15	B-2.15
	20	B-2.20
$12,5 < PU \leq 25,0$ (3)	10	B-3.10
	15	B-3.15
	20	B-3.20

3.4.1 DENSIDADE DAS PLACAS

A densidade determinada no presente estudo para a confecção das placas foi de 40 kg/m^3 . As placas foram produzidas em molde de alumínio com dimensões de $0,3 \times 0,3 \times 0,05 \text{ m}$, totalizando um volume de $0,0045 \text{ m}^3$.

Para calcular a quantidade de massa necessária para produzir as placas com a densidade especificada, utilizou-se a seguinte equação:

$$D_p = \frac{M_t}{V_m} \quad (1)$$

Sendo:

D_p = densidade da placa, kg/m^3

M_t = massa total [massa (formulação virgem + isocianato) + massa poliuretano sucata], kg

V_m = volume do molde, m^3

Devido às perdas durante a mistura e sobras no copo, foi calculado um excedente de 10% sobre a massa do sistema (formulação/isocianato)

A razão de mistura do sistema polioliol:isocianato utilizada foi de 100:110.

A Tabela 18 apresenta as quantidades de sistema e PU sucata utilizadas nas formulações A e B.

Tabela 18: Massas utilizadas para fabricação das placas com formulação A e formulação B.

Amostras		Massa (g)			
		Total	Poliol	Iso	PU sucata
A. VIRGEM	B.VIRGEM	198	94,3	103,7	-
A-1.10	B-1.10	198	84,8	93,4	19,8
A-1.15	B-1.15	198	80,1	88,2	29,7
A-1.20	B-1.20	198	75,4	83,0	39,6
A-2.10	B-2.10	198	84,8	93,4	19,8
A-2.15	B-2.15	198	80,1	88,2	29,7
A-2.20	B-2.20	198	75,4	83,0	39,6
A-3.10	B-3.10	198	84,8	93,4	19,8
A-3.15	B-3.15	198	80,1	88,2	29,7
A-3.20	B-3.20	198	75,4	83,0	39,6

As amostras A-1.10, A-1.15, A-1.20, B-1.10, B-1.15 e B-1.20 foram preparadas misturando juntamente o polioli, o isocianato e o poliuretano sucata em copo plástico de 500 ml.

O tempo de mistura foi de aproximadamente 15 segundos para as amostras com 10% de poliuretano sucata, 40 segundos para as amostras com 15% de poliuretano sucata e 55 segundos para as amostras com 20% de poliuretano sucata. Este aumento de tempo de mistura ocorreu devido ao aumento da viscosidade final da mistura, sendo necessário um tempo maior para se obter uma mistura homogênea.

As amostras A-2.10, A-2.15, A-2.20, B-2.10, B-2.15, B-2.20, A-3.10, A-3.15, A-3.20, B-3.10, B-3.15 e B-3.20 foram preparadas de maneira distinta, sendo o poliuretano sucata colocado diretamente no molde e o polioli e isocianato misturados por aproximadamente 8 segundos e adicionados por cima do poliuretano sucata já depositados no molde.

Para as composições A. VIRGEM e B. VIRGEM o polioli e o isocianato foram misturados por 8 segundos e adicionados diretamente ao molde.

Em todas as amostras o polioli e o isocianato foram mantidos em temperatura de 25°C.

O molde de alumínio foi aquecido à temperatura de 40°C e revestido com cera incolor. O tempo de desmolde das placas foi de 40 min.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE POLIURETANO VIRGEM

Para a caracterização das formulações de poliuretano virgem (A e B) determinou-se a viscosidade (25°C, 60 rpm, spindle n°2), o teor de água, utilizando como reagente solução de Karl Fischer e Metanol como solvente, e o pH por meio de papel indicador universal.

3.5.1 REATIVIDADE DO SISTEMA (FORMULAÇÃO VIRGEM / ISOCIANATO)

A análise da reatividade do sistema foi realizada adicionando em copo plástico descartável, 28,6 g da formulação virgem e 31,4 g de isocianato, ambos a 25 °C, totalizando 60 g de massa.

Em seguida acionou-se o cronômetro e iniciou-se a mistura do sistema. O sistema foi misturado durante 8 segundos, porém o cronômetro permaneceu acionado para a obtenção dos tempos relacionados à reatividade da espuma, sendo desativado apenas quando esta alcançou seu ponto máximo de crescimento.

Para a reatividade da espuma os seguintes estágios foram considerados:

- ✓ CT (cream time - tempo de creme) – tempo, em segundos, para o início da reação;
- ✓ FT (fiber time - tempo de fibra) – tempo, em segundos, no qual, um palito fino colocado na massa em reação e então removido produz um filamento fino de fibra parcialmente gelificado;
- ✓ RT (rise time - tempo de crescimento) – tempo, em segundos, no qual o crescimento alcança o ponto máximo.

3.5.2 DENSIDADE LIVRE DE CRESCIMENTO DO SISTEMA

A densidade livre de crescimento (FRD – free rise density) corresponde à determinação da densidade da espuma (formulação virgem / isocianato) que cresce livremente. Esta densidade foi determinada cortando paralelamente a borda superior do copo plástico descartável o excesso de espuma que cresceu durante a determinação da reatividade do sistema através da seguinte equação:

$$D_e = \frac{m_e}{V_c} \quad (2)$$

Sendo:

D_e = densidade livre da espuma, kg/m³

m_e = massa da espuma contida no copo, kg

V_c = volume do copo, m³

3.5.3 FLUIDEZ DO SISTEMA

O teste de fluidez “Flow” do sistema foi realizado em um equipamento que contém um recipiente de vidro, onde se adiciona a mistura, sendo o mesmo fechado por meio de uma tampa ao qual uma mangueira está conectada. A medida que a espuma cresce, esta vai percorrendo a mangueira até o final do crescimento. Após isto, a mangueira é cortada e medida com trena. Quanto melhor a fluidez do sistema maior a distância percorrida pela espuma na mangueira. A medida é feita em centímetros da mangueira que foi cortada. A Figura 16 apresenta o esquema do teste de fluidez.

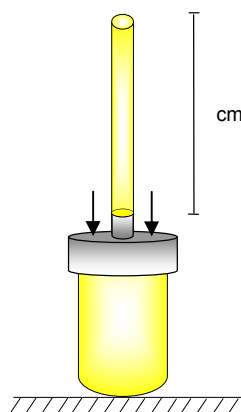


Figura 16: Esquema do teste de fluidez.

3.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão foi determinada conforme a norma ABNT NBR 8082, Espuma Rígida de Poliuretano Para Fins de Isolação Térmica – Resistência à Compressão, em máquina de tração INSTRON modelo 4467 no Laboratório de ensaios Mecânicos do LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento.

Foram utilizados, para o ensaio, seis corpos de prova de cada amostra conforme descrito na norma.

O teste de resistência à compressão consiste em comprimir o corpo de prova em uma máquina de ensaio provida de duas placas metálicas, sendo a placa inferior fixa e a placa superior móvel. Uma força uniforme é aplicada sobre a placa móvel até reduzir a espessura do corpo em 10%. A Figura 17 apresenta o esquema da máquina de ensaio para o teste de compressão.

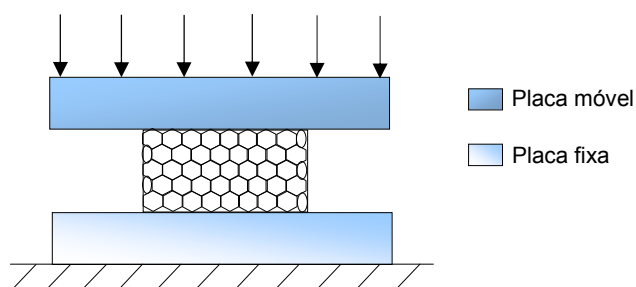


Figura 17: Esquema do ensaio de resistência a compressão.

A resistência à compressão a 10% de deformação é expressa em Pascal (Pa) e calculada pela expressão:

$$R_c = \frac{f}{A} \quad (3)$$

Sendo:

R_c = resistência à compressão a 10% de deformação, Pa

f = força anotada, N

A = área do corpo de prova, m^2

3.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Condutividade térmica é uma propriedade física dos materiais que descreve a habilidade destes em conduzir calor. A condutividade térmica equivale à quantidade de calor Q transmitida através de uma espessura L , numa direção normal à superfície de área A , devido ao gradiente de temperatura ΔT , sob condições de estado fixo e quando a transferência de calor é dependente apenas do gradiente de temperatura.

Para realização do teste de condutividade térmica, corpos de prova de dimensões 200 x 200 x 25 mm foram previamente acondicionados durante 24 horas a 23 ± 1 °C e umidade relativa de $55 \pm 5\%$. Em seguida foram colocados entre duas placas mantidas à temperaturas diferentes, sendo uma fria e outra quente.

A tensão fornecida para aquecer a placa quente é ajustada até ser obtida condição de regime estacionário. A Figura 18 apresenta um esquema do teste de condutividade térmica.

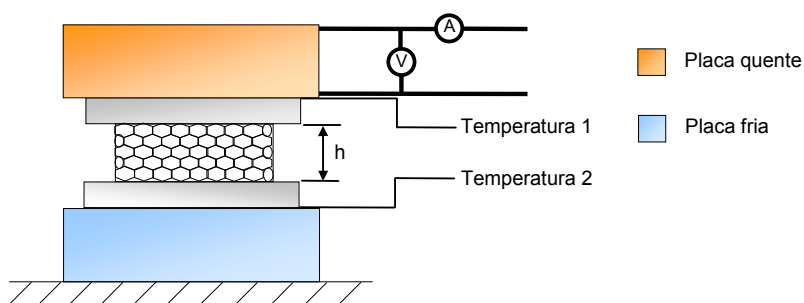


Figura 18: Esquema de teste de condutividade térmica.

A condutividade térmica é calculada pela seguinte fórmula:

$$k = \frac{SEL}{\Delta T} \quad (4)$$

Sendo:

k = condutividade térmica, W/mK

S = sensibilidade do transdutor de fluxo de calor, (W/m²)/V

E = resposta do transdutor de fluxo de calor, V

L = espessura do corpo de prova, m

ΔT = diferença de temperatura, K

A condutividade térmica foi realizada de acordo com a norma ABNT MB – 3431, Espuma rígida de poliuretano para fins de isolamento térmico – Determinação da condutividade térmica, em equipamento de ensaio de condutividade térmica Laser Comp Fox 200 da empresa Electrolux localizada na cidade de Curitiba.

3.8 MICROSCOPIA ÓTICA

A análise de microscopia ótica foi realizada em microscópio Olympus modelo CZ-CTV, com aumento de 21 vezes, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná.

3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento PHILIPS modelo FEI Quanta 200, no laboratório da empresa Bosch localizada na cidade de Curitiba. As amostras foram preparadas sem metalização.

3.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Para as análises no infravermelho, foi utilizado para parcial caracterização estrutural dos polióis, espectrofotômetro Bomem, modelo MB-100, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans e número de onda de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilhas de brometo de potássio no modo transmitância.

3.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na termogravimetria a massa da amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra em uma atmosfera específica é programada. Nesta técnica determina-se a perda ou ganho de massa de uma amostra a fim de se obter informações sobre decomposição térmica, determinação quantitativa da composição do polímero, compósitos e elastômeros, estabilidade de compostos orgânicos, inorgânicos e materiais poliméricos sob amostra inerte, reativa ou a vácuo (WENDLANDT, 1986; WANG e LIN, 2001).

As análises de TGA dinâmico foram realizadas utilizando velocidade de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte na faixa de temperatura compreendida entre 30°C até 1000°C em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851^e, no LAMIR da Universidade Federal do Paraná.

3.12 ANÁLISE MECÂNICO-DINÂMICA (DMA)

As análises de DMA foram realizadas conforme norma ASTM D5024-95 – Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In compression, 2001 – com frequência de 50 Hz, força estática de 1,2 N, força dinâmica de 0,9 N, faixa de temperatura de -40 a 120°C, taxa de aquecimento de 3°C/min e fluxo de nitrogênio 50 ml/min, em analisador dinâmico-mecânico módulo de compressão Netzsch modelo 242 no LACTEC.

3.13 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção de água foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR 6578 – Determinação de Absorção de Água em Espuma Rígida de Poliuretano para Fins de Isolação Térmica.

3.14 ESTABILIDADE DIMENSIONAL

Para a determinação da estabilidade dimensional procede-se a determinação das variações das dimensões lineares da espuma, após estocagem por um determinado período de tempo, sob condições ambientais específicas.

A estabilidade dimensional das amostras foi determinada de acordo com a norma British Standard BS 4370: Part 1: 1988. Method 5A – Dimensional Stability Test.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS

A caracterização do poliol petroquímico e poliol vegetal utilizados na preparação das formulações virgens foi feita por espectroscopia no infravermelho.

A Figura 19 apresenta o espectro de infravermelho do poliol poliéter petroquímico utilizado na preparação das formulações A e B.

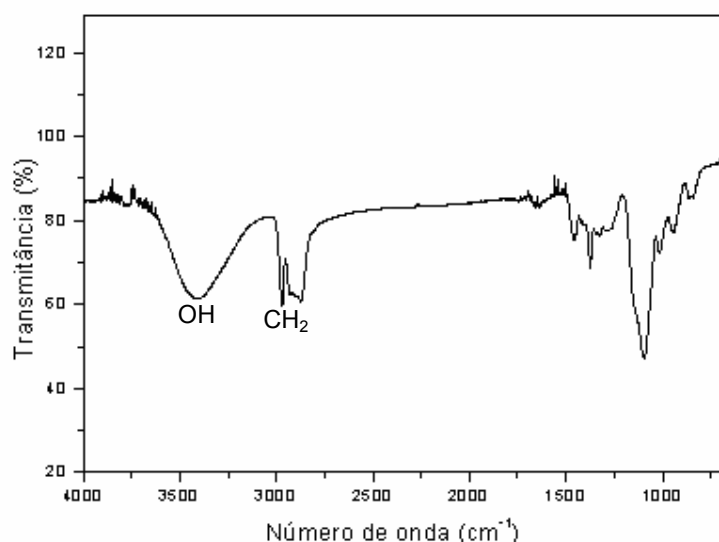


Figura 19: Espectro de infravermelho do poliol poliéter petroquímico.

O espectro de infravermelho do poliol poliéter utilizado na preparação das formulações virgens apresenta pico característico do grupo OH a aproximadamente 3390 cm^{-1} , dentro da estrutura do poliol. Os polióis são caracterizados pelo grupo OH.

A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho do óleo de soja, empregado na fabricação do poliol vegetal, utilizado na preparação da formulação B.

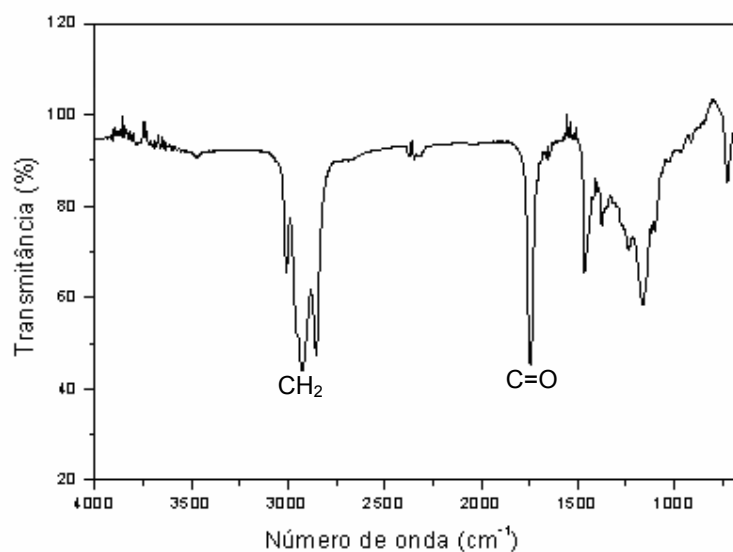


Figura 20: Espectro de infravermelho de óleo de soja.

A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho do poliol vegetal, utilizado na preparação da formulação B.

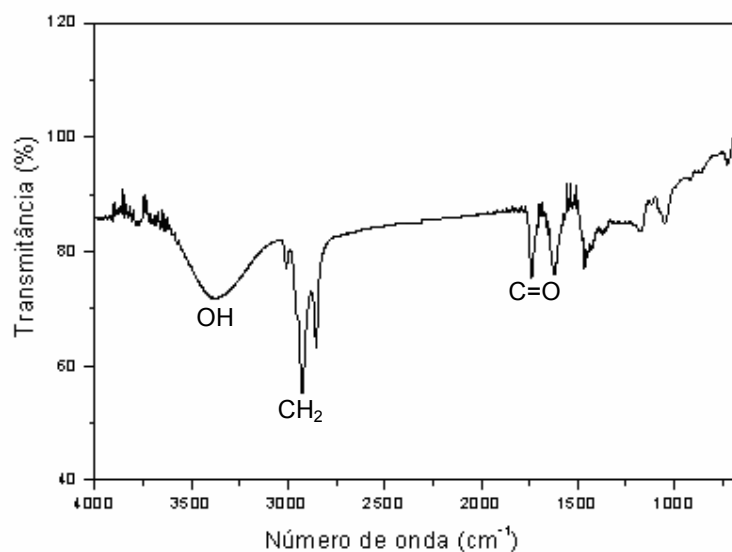


Figura 21: Espectro de infravermelho do poliol vegetal.

O espectro de infravermelho do poliol vegetal utilizado na preparação da formulação virgem B também apresenta pico característico do grupo OH a aproximadamente 3390 cm^{-1} , evidenciando a transformação do óleo de soja (Figura 20) em poliol (Figura 21), contudo com estruturas distintas. O poliol vegetal possui cadeias mais curtas que o poliol petroquímico, aumentando a reticulação das cadeias durante a formação da espuma.

Desta maneira pode-se esperar comportamentos diferenciados entre as placas preparadas apenas com poliol poliéter petroquímico e as placas preparadas a partir da mistura de poliol poliéter e poliol vegetal.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE POLIURETANO VIRGEM

4.2.1 RESULTADOS DE VISCOSIDADE, TEOR DE ÁGUA E PH

A Tabela 19, a seguir, mostra os resultados encontrados de viscosidade, porcentagem de água e pH das formulações de poliuretano virgem.

Tabela 19: Propriedades do sistema (formulação virgem / isocianato).

Propriedade	Formulação A	Formulação B
Viscosidade	308 mPa.s	193 mPa.s
Teor de água	1,93%	1,87%
pH	6	8

As formulações A e B apresentaram diferenças significativas na viscosidade e pH. A formulação B apresentou uma viscosidade menor em comparação à formulação A e um pH básico, diferentemente do pH ácido da formulação A. Isto devido à adição do poliol vegetal que apresenta viscosidade inferior ao poliol petroquímico e um pH entre 7 e 8 conforme mostrado na Tabela 10 do item 3.1.

4.2.2 RESULTADOS DE REATIVIDADE DOS SISTEMAS

A Tabela 20 ilustra os resultados obtidos das reatividades das formulações de poliuretano virgem para confecção das placas.

Tabela 20: Reatividade a 25°C.

Reatividade	Formulação A	Formulação B
CT	25 ± 2 s	25 ± 2 s
FT	160 ± 10 s	140 ± 10 s
RT	290 ± 10 s	290 ± 10 s

Pode ser observado na Tabela 20, que tanto a formulação A quanto a formulação B, apresentaram tempos de creme (CT) e crescimento (RT) muito próximos. Porém o tempo de fibra (FT) da formulação B apresentou-se consideravelmente menor, indicando que a espuma alcançou o estado gelificado antes que a formulação A. Esta diferença no tempo de fibra se explica pela adição do poliol vegetal que proporcionou aumento da estrutura reticulada.

4.2.3 RESULTADOS DE DENSIDADE LIVRE DE CRESCIMENTO E DE FLUIDEZ DOS SISTEMAS

A Tabela 21, a seguir, mostra os resultados obtidos de densidade e fluidez para os sistemas preparados com formulação A e B.

Tabela 21: Densidade e fluidez do sistema (formulação virgem / isocianato).

Propriedade	Formulação A	Formulação B
FRD*	29 ± 1 Kg/m ³	29 ± 1 Kg/m ³
Flow**	0,8 m	0,73 m

* Densidade livre de crescimento, ** Fluidez.

A densidade livre de crescimento não apresentou alteração, comparando os sistemas preparados com a formulação A e com a formulação B. O sistema preparado com a formulação A apresentou uma fluidez um pouco melhor em relação

ao sistema preparado com a formulação B, apesar desta última ter apresentado menor viscosidade. Isto se explica devido ao tempo de fibra (FT) da formulação A ter sido maior. Um tempo de fibra maior significa que a espuma permaneceu por mais tempo em seu estado não gelificado, portanto, com maior mobilidade, fluidez. Maior fluidez, teoricamente, implica em um melhor preenchimento do molde. Para moldes com muitas reentrâncias, o ideal é que o tempo de fibra da espuma seja alto, pois desta forma a espuma permanecerá fluida por mais tempo preenchendo totalmente o molde.

Apesar da menor fluidez apresentada pela formulação B, a placa 100 % virgem confeccionada com esta formulação não apresentou falhas de preenchimento, apresentando-se com densidade dentro do estimado e aparência muito boa (Figura 22). Apenas algumas placas preparadas com a formulação B apresentaram pequenas falhas de preenchimento (B-1.20 e B-2,15) que se apresentaram mais em consequência da adição de sucata do que propriamente devido a menor fluidez apresentada.

4.2.4 MASSA E DENSIDADE DAS PLACAS

Após o desmolde, foi verificada a massa e calculada a densidade das placas. A Tabela 22 apresenta as massas e respectivas densidades das placas.

Tabela 22: Massa e densidade das placas.

Amostras	Massa da placas (g)	Densidade das placas (kg/m³)	Amostras	Massa da placas (g)	Densidade das placas (kg/m³)
A. VIRGEM	179,7	39,9	B.VIRGEM	180,0	40,0
A-1.10	180,2	40,0	B-1.10	183,2	40,7
A-1.15	181,2	40,3	B-1.15	183,9	40,9
A-1.20	183,6	40,8	B-1.20	185,2	41,2
A-2.10	184,4	41,0	B-2.10	184,9	41,1
A-2.15	185,5	41,2	B-2.15	184,5	41,0
A-2.20	184,6	41,0	B-2.20	183,6	40,8
A-3.10	185,3	41,2	B-3.10	185,1	41,1
A-3.15	183,2	40,7	B-3.15	185,3	41,2
A-3.20	184,3	40,9	B-3.20	184,3	41,0

As densidades das placas variaram em torno de 40 a 41,2 kg/m³. Esta variação de densidade se encontra dentro dos padrões aceitos industrialmente.

4.3 PLACAS DE PU

As placas das amostras confeccionadas com as formulações A e B foram fotografadas e são apresentadas a seguir.

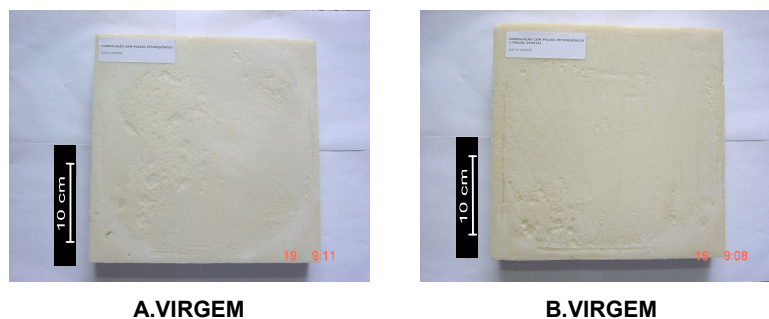


Figura 22: Fotos das placas de PU das amostras A.VIRGEM e B.VIRGEM.

As placas das amostras A.VIRGEM e B.VIRGEM da Figura 22 são placas de PU com formulação A 100% virgem e formulação B 100% virgem, respectivamente. Nas fotos pode ser observado que ambas as placas apresentaram aspecto muito bom, sem contração, apresentando apenas algumas imperfeições na pele devido ao tipo de cera utilizada para o desmolde e à temperatura do molde.

A Figura 23 mostra as fotografias das amostras A-1.10, A-1.15 e A-1.20. As amostras com iniciais 'A' representam placas confeccionadas com formulação A (poliol petroquímico). O número '1' logo em seguida da letra 'A', refere-se à granulometria da sucata. Neste caso, $pó \leq 1,4 \text{ mm}$. Os números subsequentes '10', '15' e '20' representam as porcentagens de poliuretano sucata.

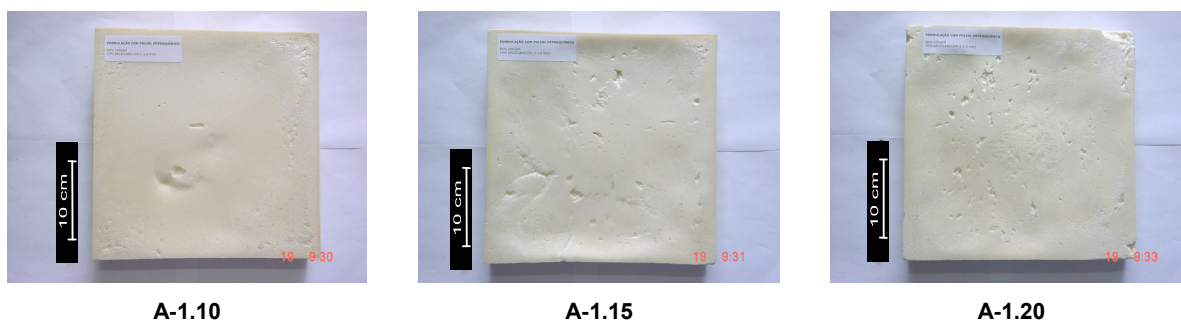


Figura 23: Fotos das placas de PU das amostras A-1.10, A-1.15 e A-1.20.

As amostras A-1.10, A-1.15 e A-1.20 apresentaram considerável contração. Em primeira análise, estas amostras estariam fora das especificações de mercado para utilização em máquinas e equipamentos de refrigeração.

A seguir, a Figura 24 apresenta as fotos das amostras B-1.10, B-1.15 e B-1.20. As amostras com iniciais 'B' representam placas de PU confeccionadas com formulação B (poliol petroquímico + poliol vegetal). Como descrito anteriormente os números '1' e subsequentes '10', '15' e '20' representam a granulometria e porcentagem da sucata.

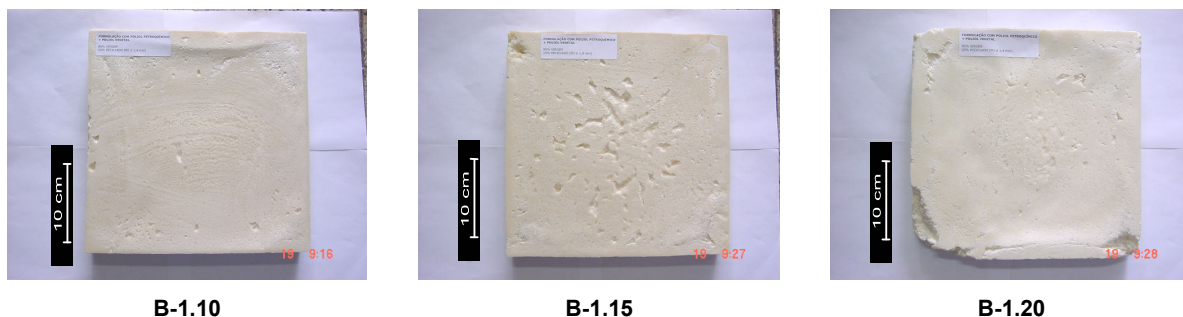


Figura 24: Fotos das placas de PU das amostras B-1.10, B-1.15 e B-1.20.

Pode ser observado que as amostras B-1.10, B-1.15 e B-1.20 apresentaram forte contração.

A amostra B-1.20 apresentou falha no preenchimento do molde. Isto provavelmente ocorreu devido ao menor tempo de fibra (140 ± 10 segundos) da formulação B associado ao aumento de viscosidade proporcionado pela inclusão da sucata (pó $\leq 1,4$ mm), dificultando o preenchimento do molde.

Em termos industriais isto é prejudicial, pois um molde não preenchido significa perda de eficiência em termos de condutividade térmica. Para compensar esta perda de eficiência seria necessário injetar mais massa e isto evidentemente, implica em aumento de custos.

A Figura 25, a seguir, apresenta as fotos das amostras A-2.10, A-2.15 e A-2.20. Estas amostras diferenciam-se das amostras da Figura 23 em relação à granulometria da sucata. Neste caso pedaços entre 4,75 a 12,5 mm.

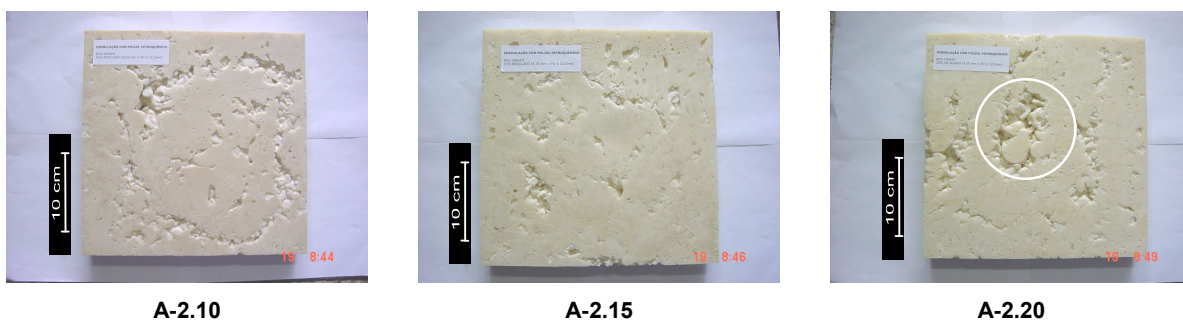


Figura 25: Fotos das placas de PU das amostras A-2.10, A-2.15 e A-2.20.

Pode ser observado que as amostras A-2.10, A-2.15 e A-2.20 não apresentaram contração.

A amostra A-2.20 apresentou uma pequena falha na superfície de contato com o molde.

A Figura 26 apresenta as fotografias das amostras B-2.10, B-2.15 e B-2.20.

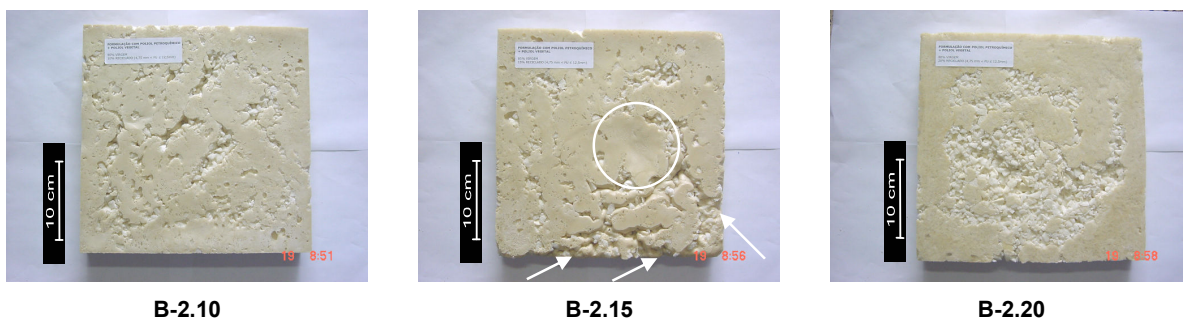


Figura 26: Fotos das placas de PU das amostras B-2.10, B-2.15 e B-2.20.

As amostras B-2.10 e B-2.20 não apresentaram contração e preencheram o molde. A amostra B-2.15 apresentou pequena contração e falhas no preenchimento do molde.

A Figura 27, a seguir, apresenta as fotos das amostras A-3.10, A-3.15 e A-3.20. Estas amostras possuem sucata de pedaços entre 12,5 a 25,0 mm.

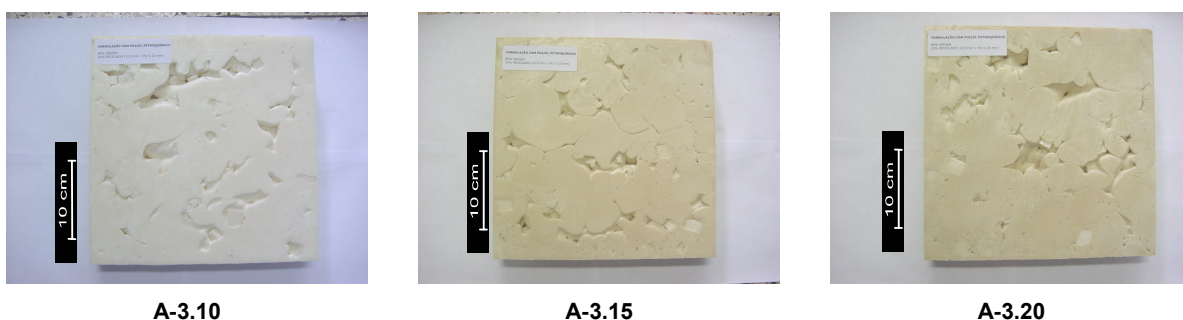


Figura 27: Fotos das placas de PU das amostras A-3.10, A-3.15 e A-3.20.

As amostras A-3.10, A-3.15 e A-3.20 não apresentaram contração nas dimensões da placa e tampouco falhas de preenchimento.

As fotografias das amostras B-3.10, B-3.15 e B-3.20 são apresentadas na Figura 28.



Figura 28: Fotos das placas de PU das amostras B-3.10, B-3.15 e B-3.20.

As amostras B-3.10 e B-3.20 apresentaram contração na superfície. Isto pode ser observado pela área demarcada na foto. As amostras não apresentaram falhas no preenchimento do molde.

4.4 MICROSCOPIA ÓTICA

As amostras para microscopia ótica foram analisadas com aumento de 21 vezes e mostram a parte interna das espumas.

A Figura 29 a seguir apresenta as imagens das amostras A.VIRGEM, B.VIRGEM e sucata feitas em microscópio ótico.

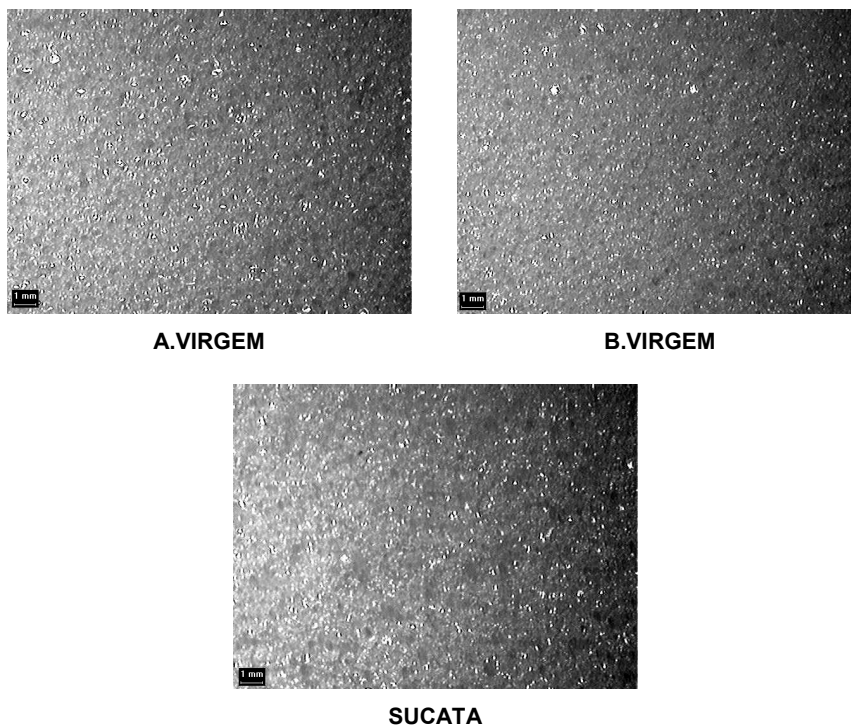


Figura 29: Microscopia ótica das amostras A.VIRGEM, B.VIRGEM e SUCATA.

As imagens de microscopia ótica, com aumento de 21 vezes, das amostras A.VIRGEM, B. VIRGEM e sucata mostram regularidade na estrutura celular.

A Figura 30 mostra as imagens de microscopia ótica das amostras com formulação A e formulação B com 20% de adição de sucata de granulometria pó $\leq 1,4$ mm. Pelas imagens pode-se observar que as amostras A-1.20 e B-1.20 apresentam uma estrutura mais 'rugosa' em relação às amostras A.VIRGEM e B.VIRGEM. Esta 'rugosidade' se explica devido ao fato das placas desta composição terem apresentado contração.

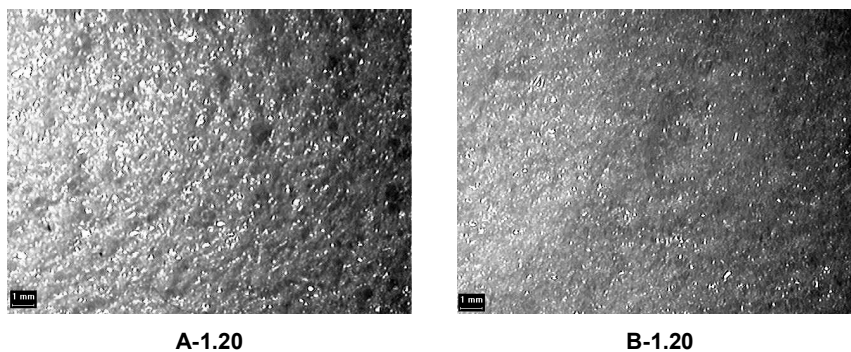


Figura 30: Microscopia ótica das amostras A-1.20 e B-1.20.

A Figura 31, a seguir, mostra as imagens de microscopia ótica das amostras com formulação A e formulação B com adição de 10 e 20% de sucata de granulometria entre 4,75 a 12,5 mm.

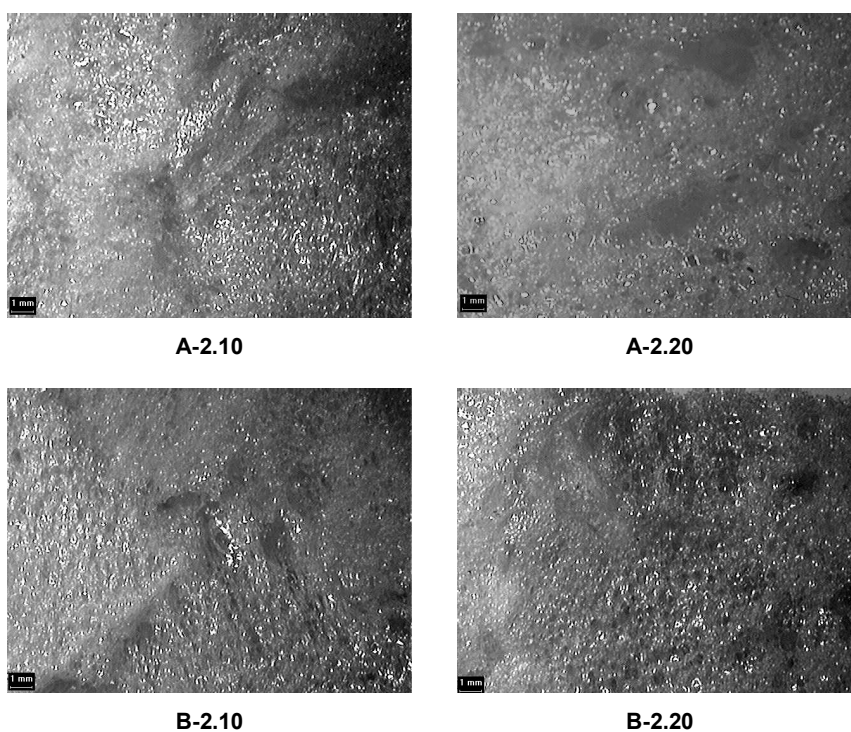


Figura 31: Microscopia ótica das amostras A-2.10, A-2.20, B-2.10 e B-2.20.

Pode ser observado que existem áreas em que as células estão muito abertas. Isto acontece principalmente nas regiões adjacentes aos pedaços de sucata.

A Figura 32 apresenta as imagens de microscopia ótica das amostras de formulação A e formulação B com adição de 10 e 20% de sucata com granulometria entre 12,5 a 25,0 mm.

Como nas amostras da Figura 31, nestas amostras também pode ser observado a existência de células muito grandes no entorno das sucatas.

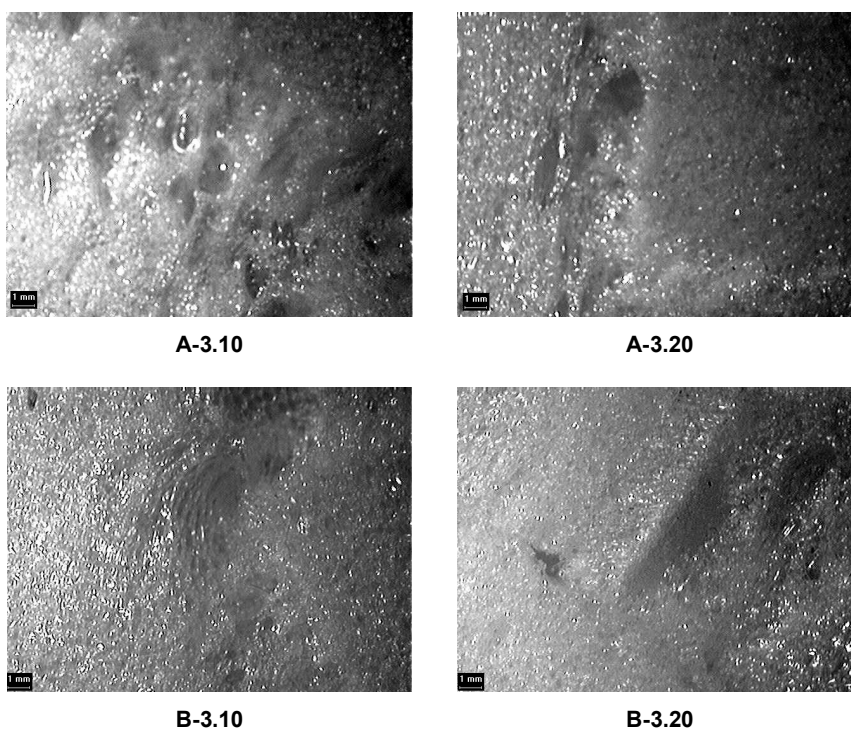


Figura 32: Microscopia ótica das amostras A-3.10, A-3.20, B-3.10 e B-3.20.

Estas células abertas no entorno das sucatas, em praticamente todas as amostras, podem explicar a elevação da condutividade térmica. O material apresenta uma estrutura irregular, com suas células muito grandes e, provavelmente, sem reter o agente de expansão, elemento essencial para conferir ao material o fator isolante e sua baixa condutividade.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram analisadas na microscopia eletrônica de varredura as amostras A.VIRGEM, B.VIRGEM, A-1.20, B-1.20, A-2.10, A-2.20, B-2.10, B-2.20, A-3.10, A-3.20, B-3.10 e B-3.20

Na literatura não se encontra micrografia certificada ou padronizada de espumas, pois estas variam em relação ao tipo e porcentagem de seus componentes (polióis, catalisadores, surfactantes, agentes de expansão, isocianatos, etc). Assim, tomar-se-á como referência as amostras das espumas 100% virgens, A.VIRGEM e B.VIRGEM.

A Figura 33 apresenta as micrografias da amostra A.VIRGEM em ampliação de 31, 100 e 250 vezes.

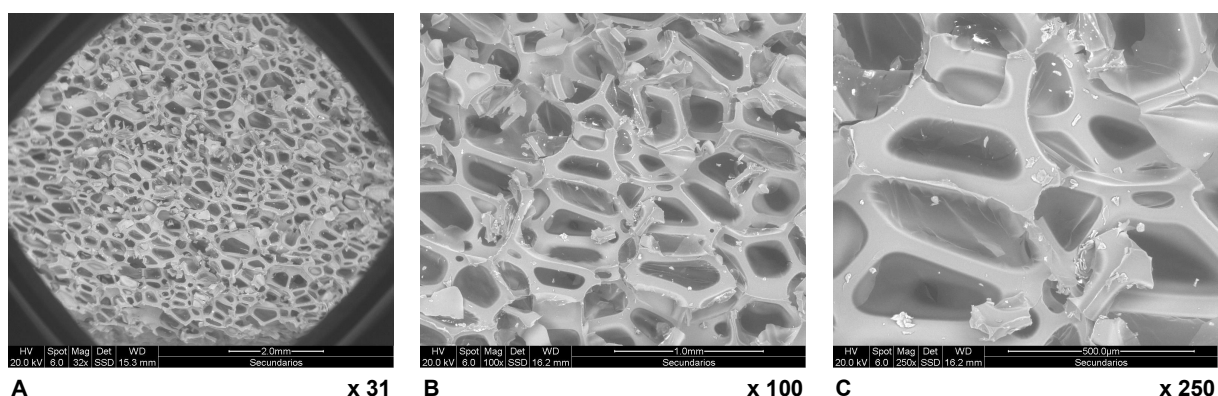


Figura 33: Micrografias da amostra A.VIRGEM com ampliação de 31 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.

As micrografias da amostra A.VIRGEM, mostram que as formas das células apresentaram-se alongadas e direcionadas conforme o movimento de crescimento durante a espumação do poliuretano.

As células possuem diferentes tamanhos, apresentando células entre 0,29 mm e 0,52 mm aproximadamente.

A grande maioria das ligações apresenta uniformidade estrutural, com superfícies lisas e bem definidas. Porém, existem ligações quebradas, que podem ser decorrentes de duas razões:

1. Defeitos na estrutura do poliuretano durante a formação da espuma nas fases líquido, gel e cura;
2. Quebra das ligações durante o corte na preparação da amostra para teste no MEV.

A Figura 34 apresenta as micrografias A, B e C da amostra B.VIRGEM.

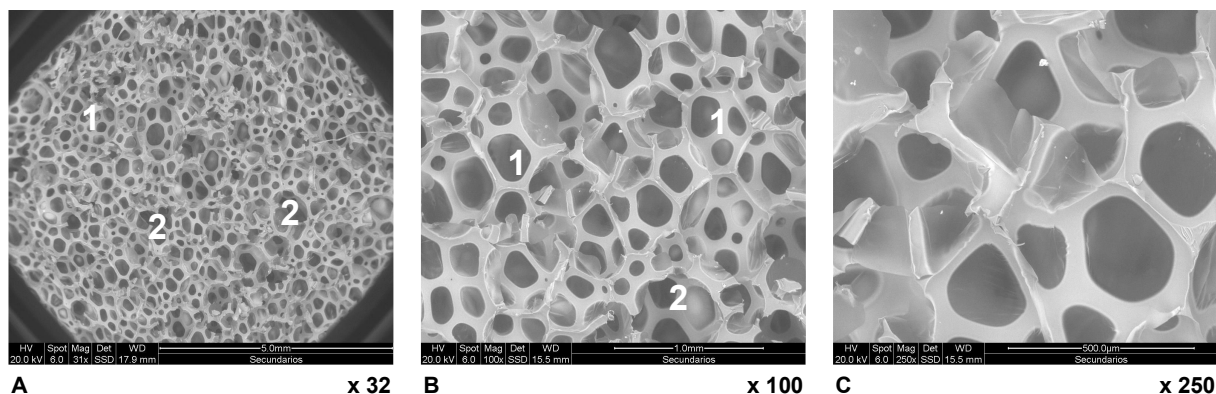


Figura 34: Micrografias da amostra B.VIRGEM com ampliação de 32 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.

A micrografia A da amostra B.VIRGEM (Figura 34), mostra que a placa apresenta células arredondadas, de diferentes tamanhos, compreendidos entre 0,14 a 0,33 mm. A maioria das células está separada por ligações – região indicada pelo número 1, mas existem algumas que se aglomeram formando células bem maiores, fato que pode ser observado pela região marcada pelo número 2.

A estrutura do material pode ser visualizada com mais detalhes por meio das micrografias B e C, com ampliação de 100 e 250 vezes.

Pode ser observado que, assim como na amostra A.VIRGEM, a amostra B.VIRGEM também apresentou ligações quebradas. Isto provavelmente ocorreu devido aos fatos mencionados anteriormente, como defeitos estruturais ou de corte.

A diferença morfológica das células das amostras A.VIRGEM e B.VIRGEM, se deve basicamente, à diferença entre os polióis utilizados na composição das amostras em questão.

A Figura 35 apresenta as micrografias da amostra A-1.20.

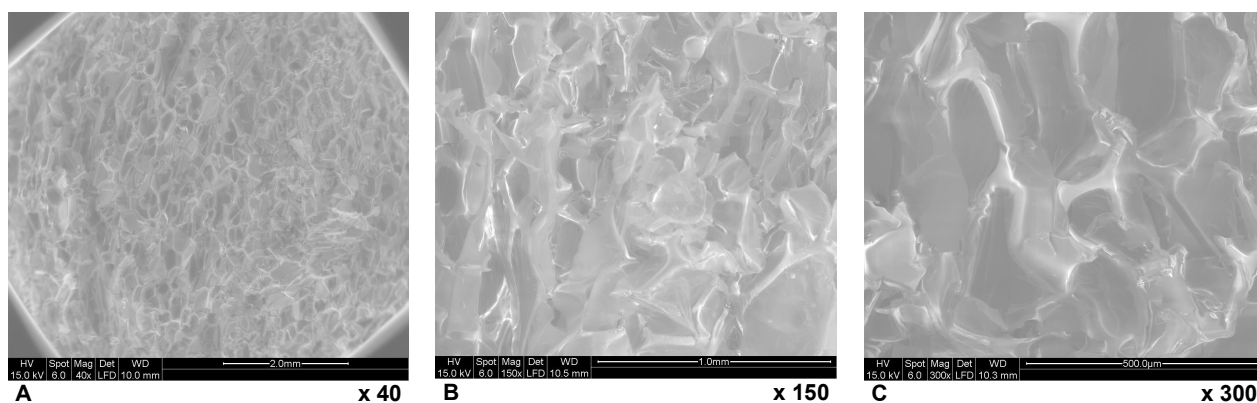


Figura 35: Micrografias da amostra A-1.20 com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.

Pode ser observado que a estrutura celular da amostra apresenta-se deformada, devido as partículas de poliuretano sucata (granulometria pó $\leq 1,4$ mm) adicionadas, apresentando-se muito diferente da amostra A.VIRGEM. A aplicação de esforços externos na estrutura celular deformada pode conduzir ao colapso da célula.

A Figura 36 apresenta as micrografias da amostra B-1.20.

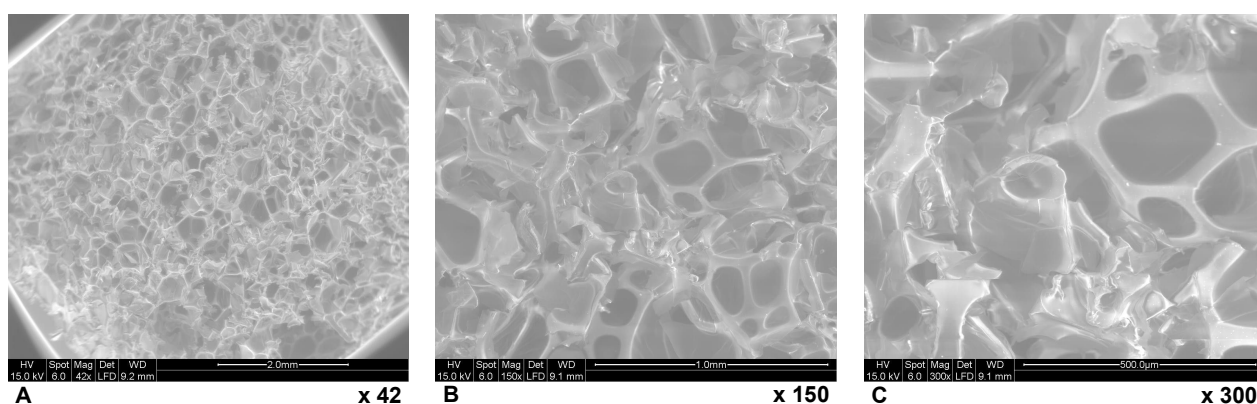


Figura 36: Micrografias da amostra B-1.20 com ampliação de 42 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.

Assim como a amostra A-1.20 (Figura 35), a amostra B-1.20 apresenta estrutura celular deformada e paredes destruídas.

As Figuras 37 e 38 mostram as micrografias das amostras A-2.10 e A-2.20.

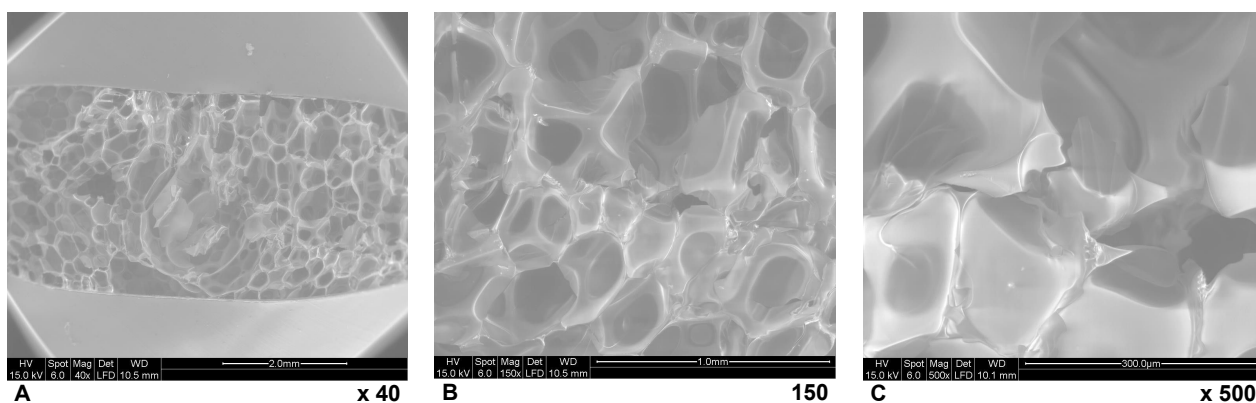


Figura 37: Micrografias da amostra A-2.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 500 (C) vezes.

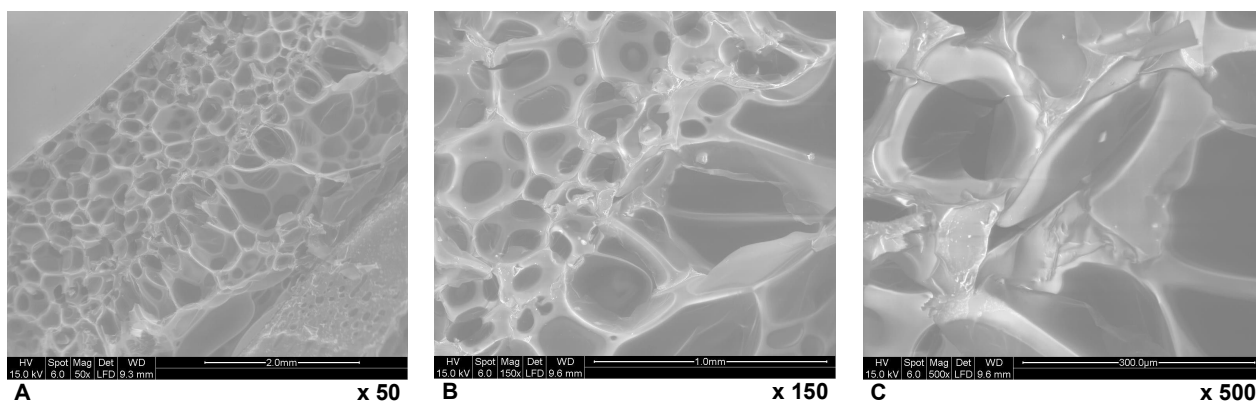


Figura 38: Micrografias da amostra A-2.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliações de 50 (A), 150 (B) e 500 (C) vezes.

Pode ser observado tanto para a amostra A-2.10, quanto para a amostra A-2.20, que na região de encontro entre poliuretano virgem e poliuretano sucata, a estrutura celular apresenta-se irregular, com células abertas (estrutura permeável), porém indicando interação entre os materiais.

As Figuras 39 e 40 apresentam as micrografias das amostras B-2.10 e B-2.20 respectivamente.

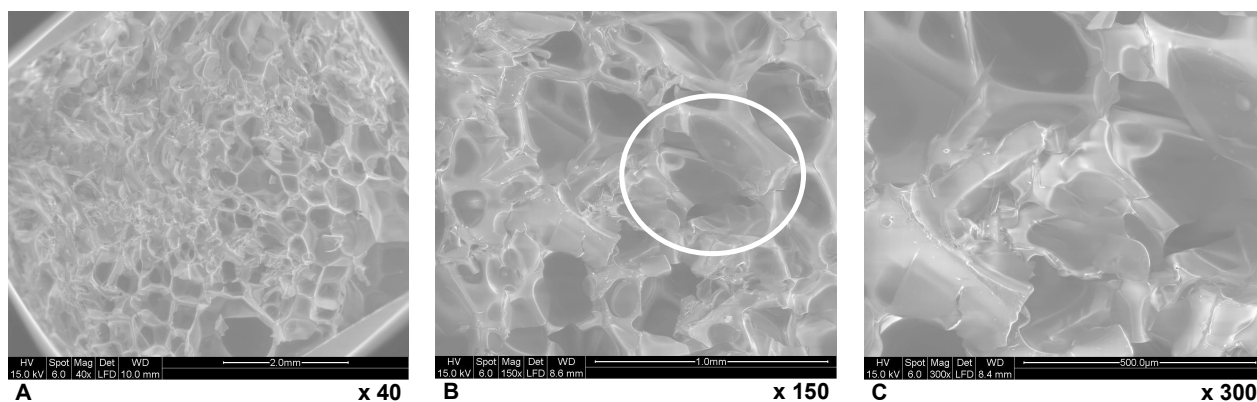


Figura 39: Micrografias da amostra B-2.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.

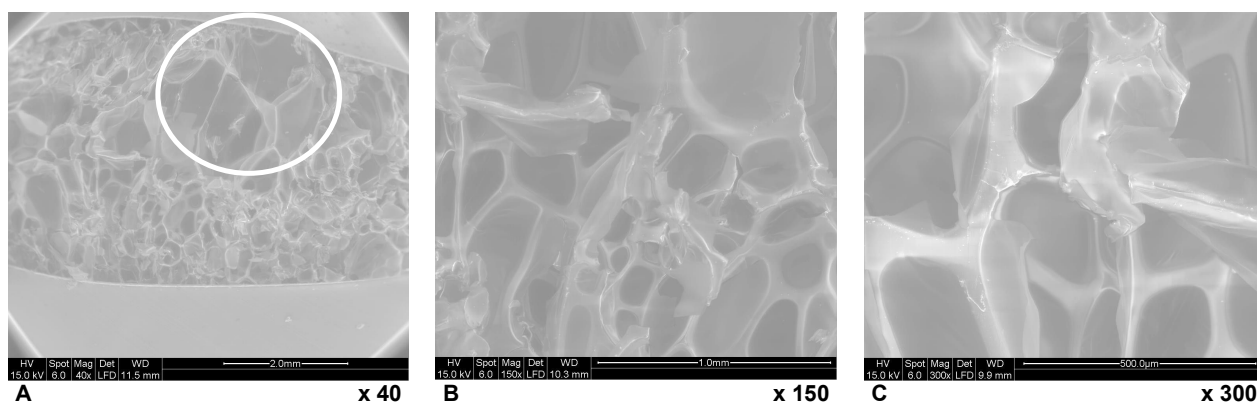


Figura 40: Micrografias da amostra B-2.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 40 (A), 150 (B) e 300 (C) vezes.

Nesta região, as amostras B-2.10 e B-2.20, assim como as amostras A-2.10 e A-2.20, apresentam estrutura celular irregular na região de encontro entre poliuretano virgem e sucata. Observam-se regiões com células muito abertas com paredes quase destruídas (micrografia B, Figura 39 e micrografia A, Figura 40).

A Figura 41 mostra as micrografias da amostra A-3.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata.

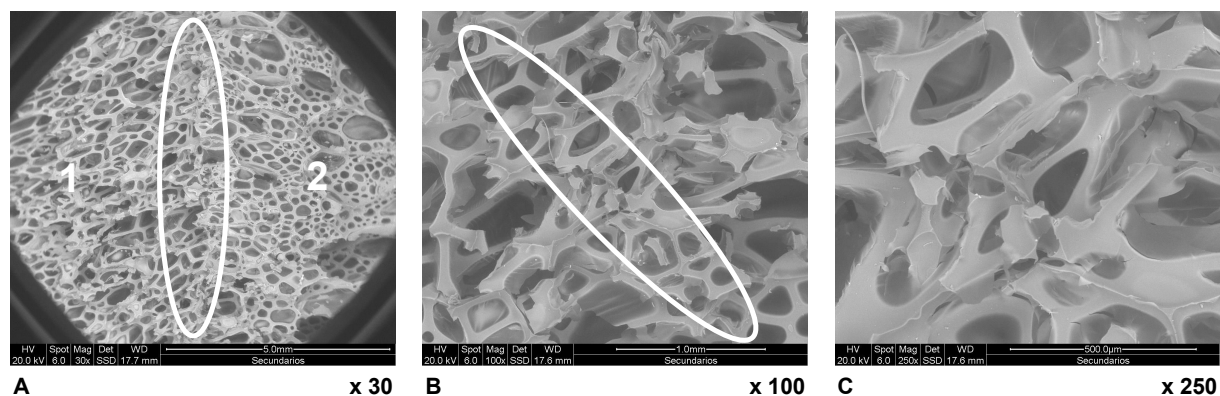


Figura 41: Micrografias da amostra A-3.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 30 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.

A micrografia A representa a imagem total, com ampliação de 30 vezes, da região do poliuretano virgem indicada pelo número 1, a sucata indicada pelo número 2 e a fronteira entre eles demarcada pela linha oval.

As células da sucata (região 2) apresentam morfologia arredondada, provavelmente devido às matérias primas utilizadas na fabricação desta espuma e do método utilizado para a espumação (injeção manual ou mecânica). As formas das células permitem observar as estruturas mais profundas em relação à superfície da amostra.

As células possuem tamanhos diferentes variando de 0,09 a 0,71 mm, mas a maioria delas apresenta tamanho regular de 0,48 mm.

A área demarcada pela linha oval é a fronteira entre o poliuretano virgem (região 1) e a sucata. Esta fronteira é visível devido à grande diferença entre as morfologias dos materiais e à desordem apresentada. A fronteira praticamente não apresenta células, mas paredes mais espessas, provavelmente devido à ligação química e mecânica ocorrida entre o material virgem e a sucata.

A Figura 42 apresenta as micrografias da amostra A-3.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata.

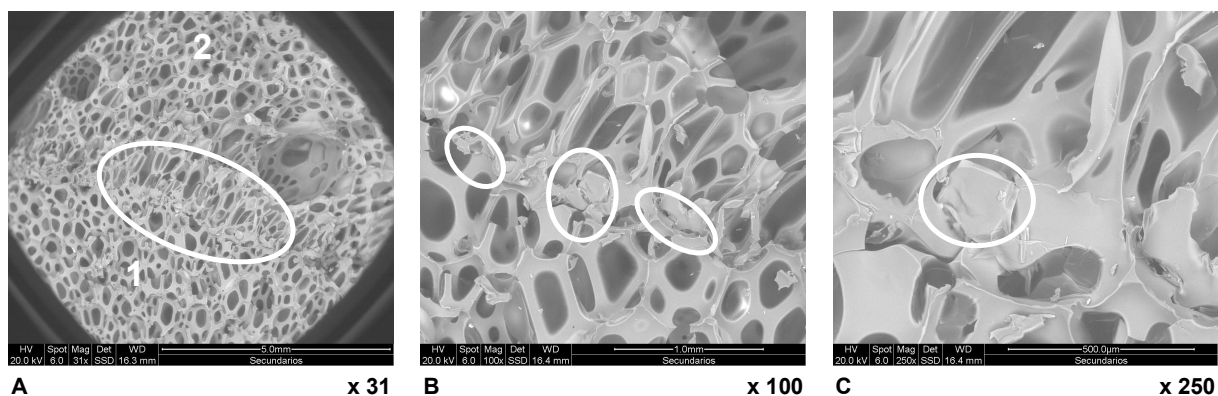


Figura 42: Micrografias da amostra A-3.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 31 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.

Pela análise da micrografia A pode ser observado que as células do poliuretano virgem próximas ao encontro com a sucata (região 1) apresentaram estrutura mais alongada que em outras áreas (região 2). As paredes são menos espessas e isto significa perda de propriedades como condutividade térmica, resistência à compressão e estabilidade dimensional.

Pedaços de estruturas separados da rede de ligação podem ser observados (micrografia C). A existência desses pedaços pode ter dois motivos:

- Pedacos resultantes do corte durante a preparação da amostra para análise em MEV.
- Separação de micro-partículas de poliuretano virgem durante o movimento de onda do crescimento e movimento da espuma do material virgem. Estas partículas expurgadas da massa total cresceram e curaram separadamente, se sobrepondo na massa comum. A morfologia das micro-partículas não obedece a nenhum padrão, pois a origem de sua formação é totalmente casual.

A Figura 43 apresenta as micrografias da amostra B-3.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata.

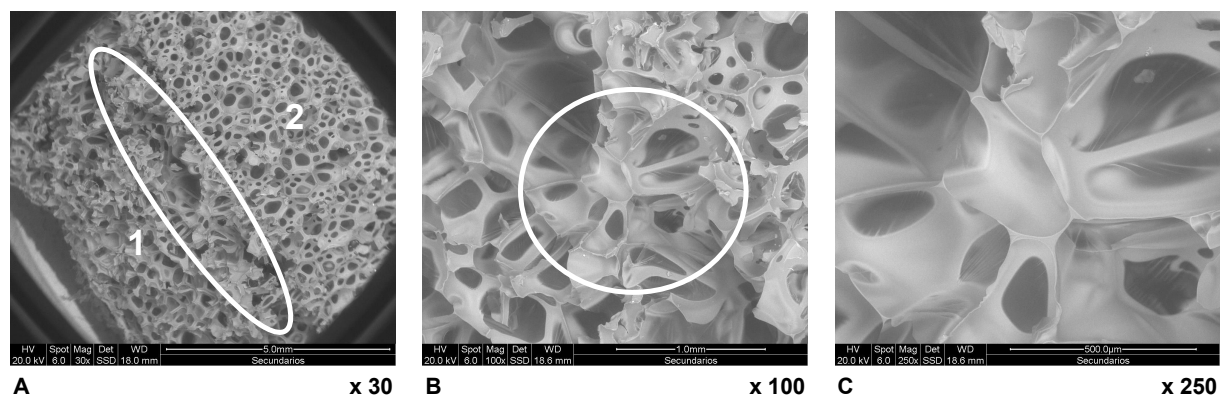


Figura 43: Micrografias da amostra B-3.10 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 30 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.

O poliuretano virgem está demarcado pelo número 1, a sucata indicada pelo número 2 e a fronteira entre eles demarcada pela linha oval.

Comparando a estrutura celular da amostra B.VIRGEM da Figura 34 com a estrutura celular da amostra B-3.10 (Figura 43), observa-se uma diferença na morfologia das células: a primeira apresentando-se mais regular e com células arredondadas enquanto esta se apresenta irregular e com células mais disformes. Provavelmente isto ocorreu devido aos obstáculos conferidos pela sucata, obrigando o material virgem a procurar um caminho alternativo para seu crescimento, modificando sua estrutura celular.

Na região demarcada pelo círculo (micrografia B), ocorreu uma forte ligação entre material virgem e sucata, pois não são observadas trincas e fissuras entre as ligações de cada material. É muito visível a ancoragem que o material virgem tem com a sucata e o centro desta ancoragem.

Esta ancoragem não acontece em toda a linha de fronteira, como pode ser observado, apresentando alguns vazios. A existência desses vazios pode ser causada pela pobre moldabilidade ou enchimento incorreto do molde.

A Figura 44 apresenta as micrografias da amostra B-3.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata.

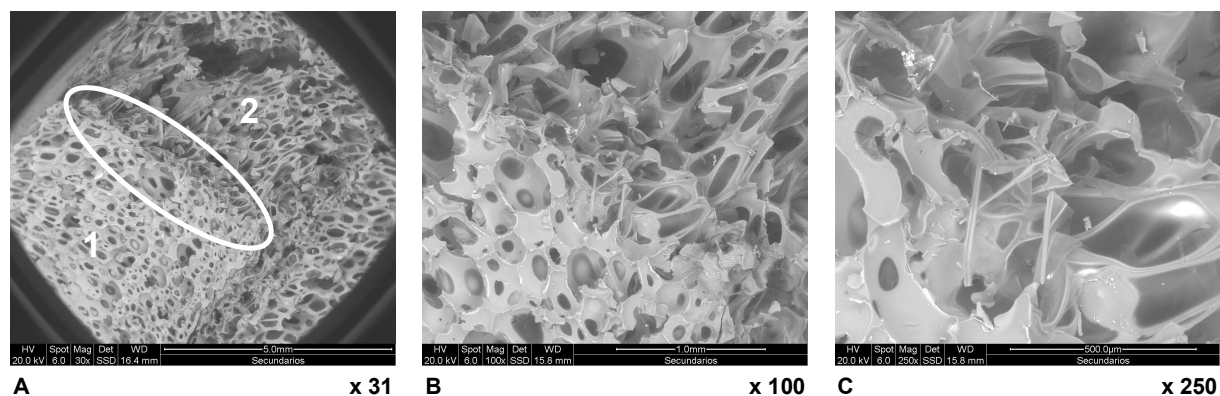


Figura 44: Micrografias da amostra B-3.20 na fronteira entre poliuretano virgem e sucata com ampliação de 31 (A), 100 (B) e 250 (C) vezes.

A micrografia B da amostra B-3.20 mostra o crescimento desordenado da estrutura celular do poliuretano virgem na região de encontro com a sucata. Como mencionado anteriormente, isto pode causar empobrecimento das propriedades do novo material.

4.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão da sucata foi $0,162 \pm 0,007$ MPa e os resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com a formulação A estão listados na Tabela 23.

Tabela 23: Resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)
A. VIRGEM	0,157 ± 0,019
A-1.10	0,083 ± 0,014
A-1.15	0,053 ± 0,009
A-1.20	0,052 ± 0,009
A-2.10	0,131 ± 0,020
A-2.15	0,106 ± 0,007
A-2.20	0,104 ± 0,008
A-3.10	0,137 ± 0,014
A-3.15	0,134 ± 0,007
A-3.20	0,100 ± 0,014

O comparativo dos resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A, descritos na Tabela 23, são visualizados no gráfico da Figura 45 a seguir:

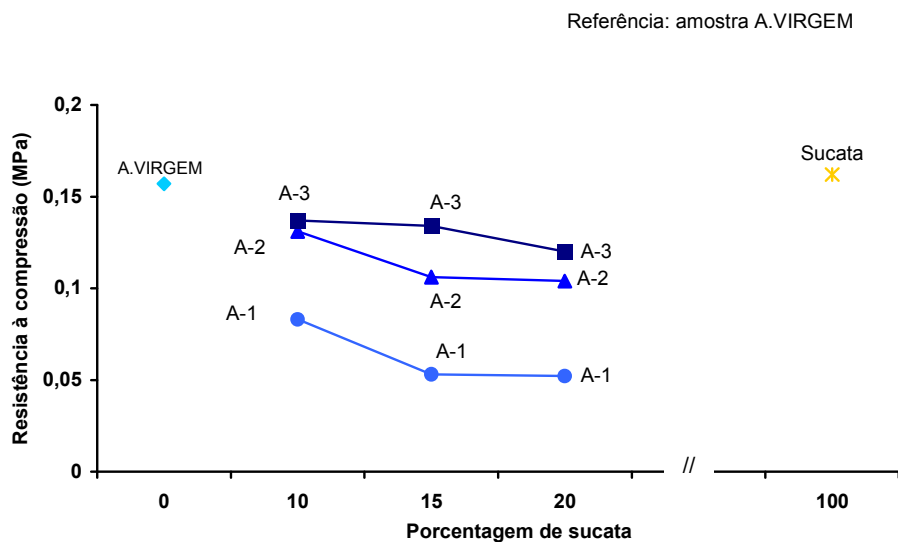


Figura 45: Comparativo do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A.

Nos testes de resistência à compressão, os valores dependem muito da densidade do material. Um decréscimo nos valores de resistência à compressão, para material de mesma densidade, indica piora das características do mesmo.

Por meio da análise do gráfico apresentado na Figura 45, pode-se observar que as placas confeccionadas com adição de poliuretano sucata apresentaram um decréscimo dos valores de resistência à compressão, em relação ao material virgem, e à própria sucata. As placas com adição de poliuretano sucata de granulometria 1 ($pó \leq 1,4 \text{ mm}$), apresentaram a maior queda nos valores de resistência à compressão.

A Tabela 24 a seguir apresenta os resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação B.

Tabela 24: Resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação B.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)
B.VIRGEM	0,150 ± 0,017
B-1.10	0,090 ± 0,016
B-1.15	0,064 ± 0,010
B-1.20	0,066 ± 0,017
B-2.10	0,128 ± 0,015
B-2.15	0,114 ± 0,009
B-2.20	0,120 ± 0,006
B-3.10	0,141 ± 0,008
B-3.15	0,105 ± 0,027
B-3.20	0,101 ± 0,012

A Figura 46 apresenta um comparativo dos resultados do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação B.

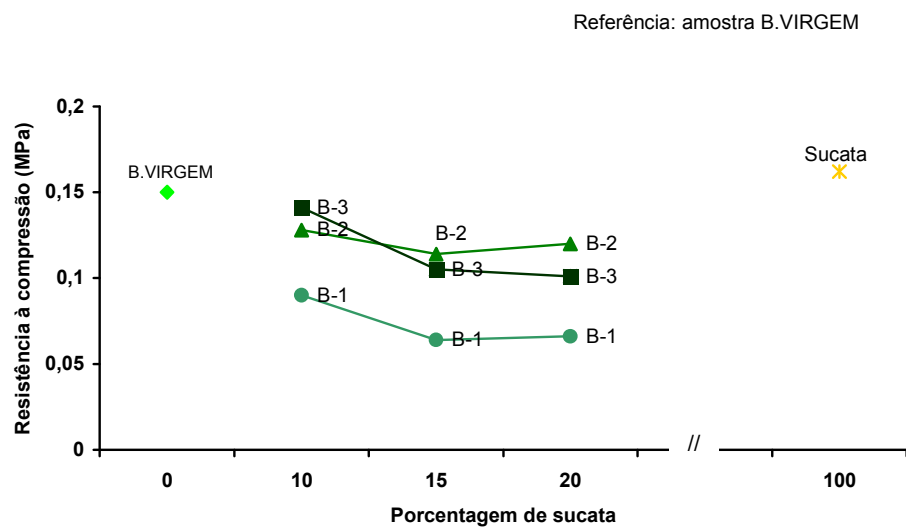


Figura 46: Comparativo do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação B.

Tal como ocorreram com as placas de formulação A, as placas de formulação B também apresentaram um decréscimo nos valores de resistência à compressão, comparados ao material virgem e à própria sucata.

A Figura 47 apresenta os resultados de resistência à compressão de todas as amostras analisadas.

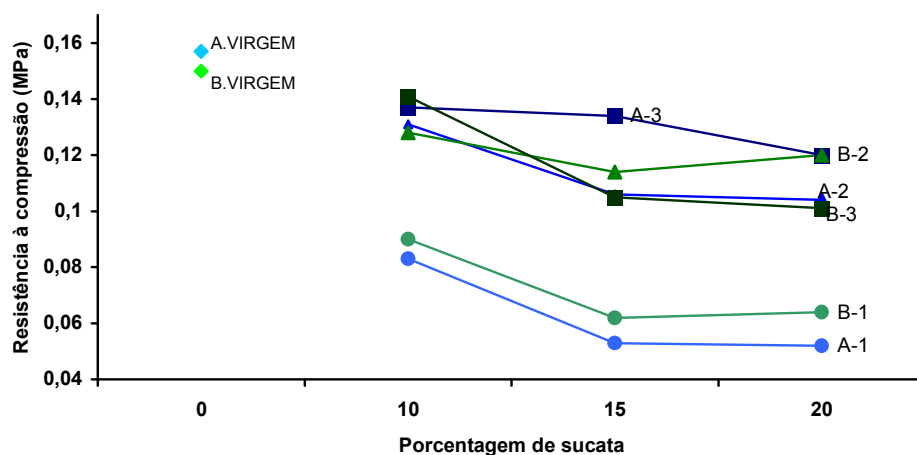


Figura 47: Comparativo do teste de resistência à compressão das amostras preparadas com formulação A e B.

A propriedade mecânica das espumas rígidas depende da densidade, da estrutura celular e do processo de fabricação. A estrutura celular formada por um esqueleto e paredes que suportam a construção da espuma deve ser forte para resistir às tensões, e dependem do tamanho das células e especialmente do formato. As células esféricas exibem as mesmas propriedades em todas as direções, enquanto as alongadas (elípticas) apresentarão propriedades diferentes, dependentes da direção (VILAR, 2002).

A aplicação de esforços externos deforma a estrutura celular, podendo conduzir ao colapso das células.

Como pôde ser observado, nas micrografias das amostras, muitas células na fronteira entre poliuretano virgem e poliuretano sucata, apresentaram paredes fracas e células disformes, explicando o empobrecimento da resistência à compressão das placas com adição de poliuretano sucata em comparação às placas confeccionadas apenas com poliuretano virgem.

4.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA (FATOR k)

Os corpos de prova para ensaios de condutividade térmica devem ser cortados após 24 h da produção da amostra, e ensaiados com uma idade mínima de 48 h. Neste estudo, todas as amostras foram ensaiadas com idade de 96 h, exceto a amostra de poliuretano sucata.

A condutividade térmica do poliuretano sucata foi de 35,88 mW/mK, e as amostras preparadas com formulação A apresentaram os valores apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Resultado de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação A.

Amostra	Fator k (mW/mK)
A. VIRGEM	31,52
A-1.10	32,32
A-1.15	31,96
A-1.20	32,88
A-2.10	34,14
A-2.15	34,80
A-2.20	35,09
A-3.10	33,62
A-3.15	32,60
A-3.20	32,74

Para melhor visualização dos resultados obtidos no teste de condutividade térmica para as amostras preparadas com a formulação A foi confeccionado o gráfico apresentado na Figura 48.

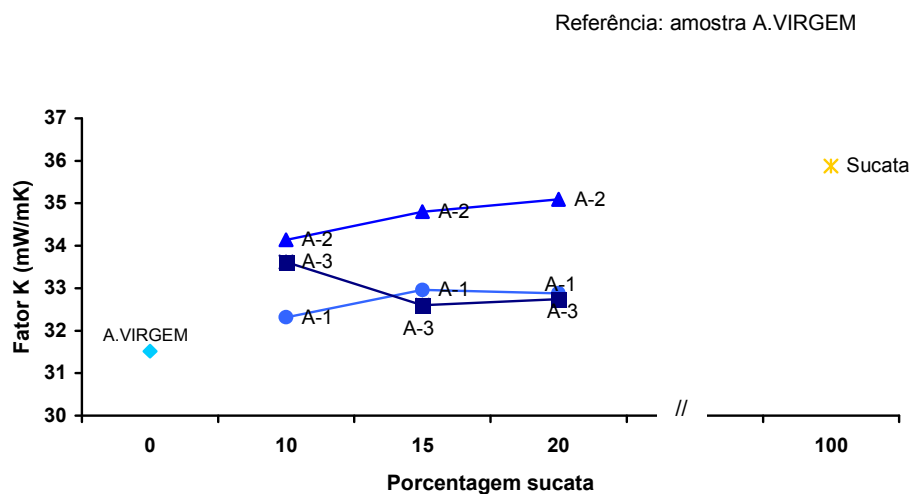


Figura 48: Comparativo de condutividade térmica das amostras preparadas com a formulação A.

Para os testes de condutividade térmica, quanto menor o valor obtido melhor a propriedade de isolamento térmico do material. Um aumento nos valores de condutividade térmica significa um decréscimo da propriedade isolante.

Comparando as placas com adição de poliuretano sucata em relação à placa confeccionada apenas com poliuretano virgem, foi observado que todas as amostras apresentaram aumento da condutividade térmica. Porém, ao serem comparadas com o poliuretano sucata, apresentaram menor valor de condutividade térmica.

A Tabela 26 apresenta os resultados de condutividade térmica para as amostras preparadas com formulação B.

Tabela 26: Resultado de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação B.

Amostra	Fator k (mW/mK)
B.VIRGEM	29,34
B-1.10	35,04
B-1.15	35,66
B-1.20	34,61
B-2.10	33,84
B-2.15	35,50
B-2.20	35,48
B-3.10	32,86
B-3.15	33,70
B-3.20	34,39

A Figura 49 ilustra o comparativo dos resultados de condutividade térmica para as amostras preparadas com a formulação B.

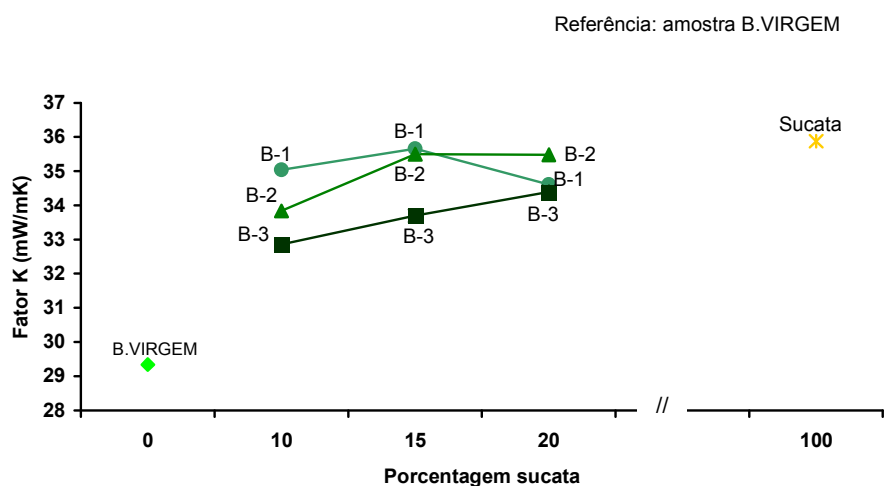


Figura 49: Comparativo de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação B.

As amostras confeccionadas com formulação B e adição de poliuretano sucata apresentaram o mesmo comportamento das amostras confeccionadas com formulação A.

Um comparativo dos valores de condutividade térmica das amostras analisadas é apresentado na Figura 50.

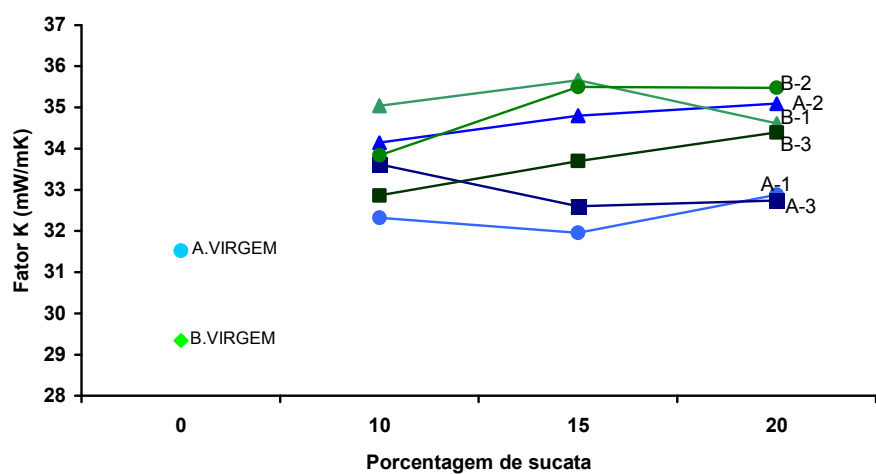


Figura 50: Comparativo de condutividade térmica das amostras preparadas com formulação A e B.

A condutividade térmica das espumas rígidas de poliuretano é influenciada pelo tipo e concentração do agente de expansão utilizado. Este é vaporizado pelo calor desprendido na reação, ficando retido nas células fechadas das espumas. A condutividade térmica do gás retido nestas células fechadas é o fator preponderante nas propriedades isolantes da espuma. As células fechadas possuem coeficiente de condutividade térmica extremamente baixo (VILAR, 2002).

As amostras preparadas com adição de poliuretano sucata apresentaram, na fronteira entre poliuretano virgem e poliuretano sucata, células irregulares, abertas e em alguns casos apresentando dissolução das paredes como mostrado no item 4.5. Estas células abertas e com paredes enfraquecidas favorecem o processo de difusão do gás, acarretando aumento na condutividade térmica.

4.8 RESULTADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

O valor de absorção de água obtido para a sucata foi de 19,3 g/m² e os resultados para as demais amostras são apresentados na Tabela 27 abaixo.

Tabela 27: Absorção de água.

Amostras	Absorção de água por área (g/m²)	Amostras	Absorção de água por área (g/m²)
A. VIRGEM	19,2	B.VIRGEM	18,7
A-1.10	23,0	B-1.10	23,7
A-1.15	22,6	B-1.15	24,3
A-1.20	23,2	B-1.20	24,1
A-2.10	27,8	B-2.10	28,4
A-2.15	27,0	B-2.15	28,3
A-2.20	28,2	B-2.20	27,9
A-3.10	26,9	B-3.10	27,8
A-3.15	27,8	B-3.15	28,0
A-3.20	27,3	B-3.20	27,9

Em relação à sucata e às amostras virgens (A.VIRGEM e B.VIRGEM), as amostras com adição de sucata apresentaram aumento de absorção de água, devido à deformidade da estrutura celular na fronteira entre o material virgem e a sucata, conforme apresentado nas micrografias da microscopia eletrônica de varredura no item 4.5.

Kossaka (2003) em seu estudo obteve um valor de absorção de água para espuma rígida de poliuretano com adição de sucata de 22 g/m^2 , parâmetro que foi considerado dentro dos especificados para espuma de poliuretano, que está na faixa de 18 a 55 g/m^2 , pois a absorção de água não é fator determinante para a escolha de uma espuma, uma vez que ela normalmente é aplicada numa estrutura tipo sanduíche, onde a espuma é o enchimento e as paredes interna e externa são impermeáveis.

4.9 RESULTADOS DE ESTABILIDADE DIMENSIONAL

As paredes das células fechadas das espumas rígidas de poliuretano impedem a equalização da pressão e em consequência podem ocorrer variações dimensionais afetando a estabilidade térmica dimensional das espumas. Testes a -15°C são importantes no controle de qualidade de espumas utilizadas em isolamento térmico (VILAR, 2002).

O poliuretano sucata apresentou estabilidade dimensional de $-0,72\%$ para temperatura de -15°C e $0,59\%$ para temperatura de 70°C .

A Tabela 28 apresenta os resultados de estabilidade dimensional para as amostras virgens e com adição de sucata.

Tabela 28: Estabilidade dimensional.

Amostras	Estabilidade dimensional 24 h a -15°C (%)	Estabilidade dimensional 24 h a +70°C (%)	Amostras	Estabilidade dimensional 24 h a -15°C (%)	Estabilidade dimensional 24 h a +70°C (%)
A. VIRGEM	-0,04	0,37	B.VIRGEM	-0,07	0,49
A-1.10	-1,40	1,12	B-1.10	-2,00	1,43
A-1.15	-2,56	1,39	B-1.15	-2,06	1,54
A-1.20	-2,70	1,80	B-1.20	-2,83	2,04
A-2.10	-0,50	0,21	B-2.10	-0,42	-0,28
A-2.15	-1,00	-0,36	B-2.15	-0,39	0,91
A-2.20	-0,72	0,71	B-2.20	-0,47	-1,00
A-3.10	-0,67	0,43	B-3.10	-0,21	0,73
A-3.15	-0,86	0,58	B-3.15	-0,07	-0,35
A-3.20	-0,59	-0,27	B-3.20	-1,12	1,30

Nas espumas rígidas de poliuretano podem ocorrer variações dimensionais devido à diferença de pressão dos gases dentro da célula. Se a estrutura celular não for suficientemente forte, a espuma deformará. Nas baixas temperaturas, as células fechadas são comprimidas pela pressão atmosférica e em altas temperaturas são expandidas pela pressão interna dos gases.

Para variações que ultrapassem 1% significa que a estrutura celular não é suficientemente resistente (VILAR, 2002).

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 28, observa-se que as amostras com adição de sucata $\leq 1,4$ mm, apresentaram valores superiores a 1%, significando que sua estrutura celular não está satisfatória. Os resultados de estabilidade dimensional apresentados pelas amostras A-1.10, A-1.15, A-1.20, B-1.10, B-1.15 e B-1.20 corroboram as fotos no item 4.3, que mostraram contração das placas, assim como os resultados muito baixos de resistência à compressão destas amostras, constantes no item 4.6.

Para as amostras com adição de sucata com granulometria 2 (pedaços entre 4,75 e 12,5 mm) e granulometria 3 (pedaços entre 12,5 e 25 mm) os resultados de estabilidade dimensional estão dentro do limite aceitável, com exceção da amostra

B-3.20 com valores de -1,12% e 1,3%, confirmando a contração apresentada na fotografia do item 4.3.

4.10 RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A seguir, são apresentados os gráficos referentes à análise termogravimétrica das amostras sucata, A.VIRGEM, B.VIRGEM, A-2.10, A-2.20, A-3.10, A-3.20, B-2.10, B-2.20, B-3.10 e B-3.20.

A Figura 51 apresenta a curva de TGA do poliuretano sucata. O poliuretano sucata apresentou picos exotérmicos nas temperaturas de 142 e 197°C e picos endotérmicos com perda de massa nas temperaturas de 301 e 513°C.

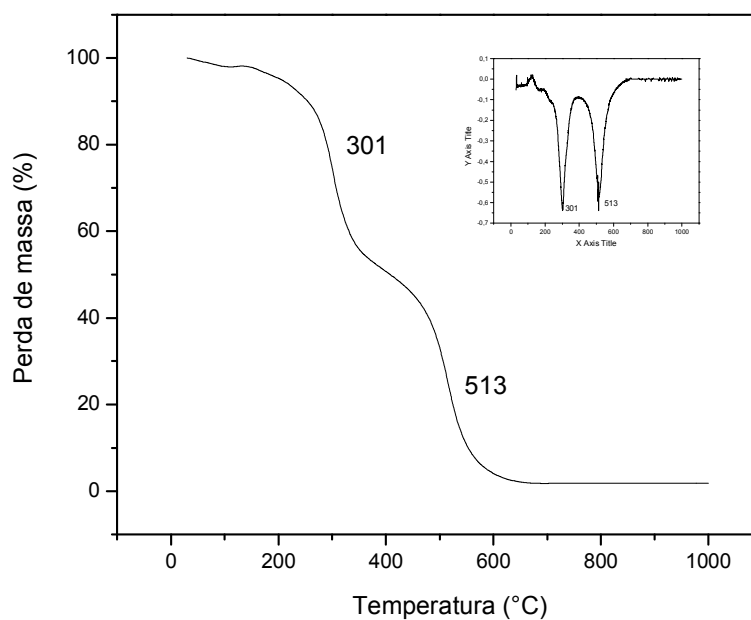


Figura 51: Curva de TGA do poliuretano sucata.

Por meio da análise do gráfico, pode ser observado que o poliuretano sucata apresentou dois micro-picos exotérmicos, em decorrência dos grupos funcionais que não reagiram durante a formação da espuma (provavelmente excesso de isocianato).

Alguns processos envolvendo estes micro-picos podem ser destacados:

- Decomposição das paredes devido ao aumento da temperatura;
- Transformação dos grupos funcionais da fase líquida a fase gasosa;
- Aumento da mobilidade e reatividade dos grupos funcionais;
- Ocorrência de reações exotérmicas dos grupos funcionais (130°C – 180°C).

Para os dois picos endotérmicos, primeiramente ocorre a decomposição (fusão) das paredes celulares e em seguida a oxidação (queima) da espuma.

A Figura 52 mostra a curva de TGA da amostra A.VIRGEM. Para esta amostra os picos exotérmicos ocorreram nas temperaturas de 78 e 162°C e os picos endotérmicos em 318 e 514°C.

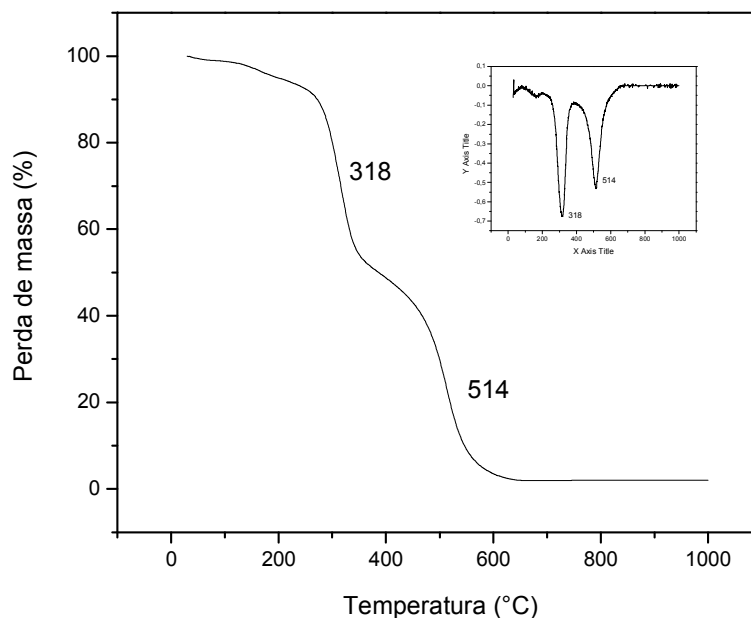


Figura 52: Curva de TGA da amostra A.VIRGEM.

A Figura 53 apresenta as curvas de TGA da amostra B.VIRGEM. Os picos exotérmicos da amostra B.VIRGEM ocorreram a 108 e 178°C, sendo que os picos endotérmicos com as respectivas perdas de massa ocorreram a 305 e 508°C.

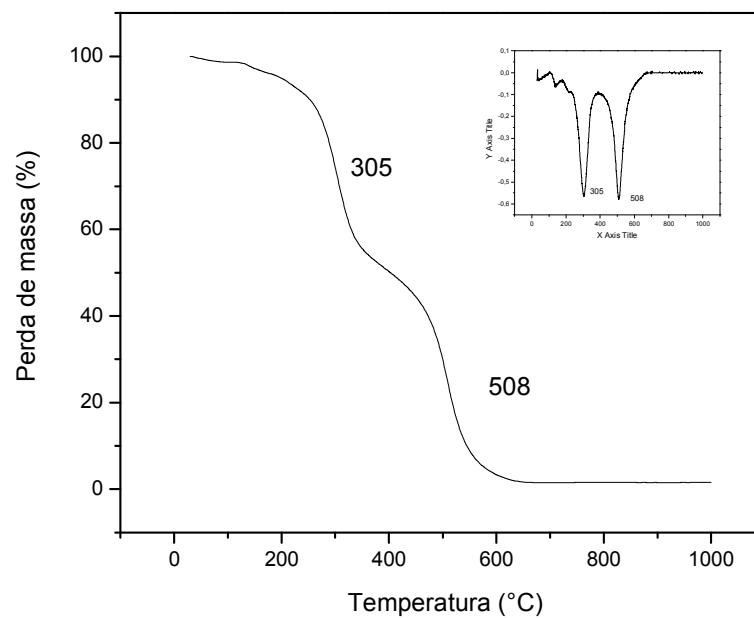


Figura 53: Curva de TGA da amostra B.VIRGEM.

A Figura 54 apresenta as curvas de TGA da amostra A-2.10. Esta amostra apresentou apenas um pico exotérmico à temperatura de 88°C. Em 320 e 515°C ocorreram os picos endotérmicos com perda de massa de 69,05 e 24,78% respectivamente.

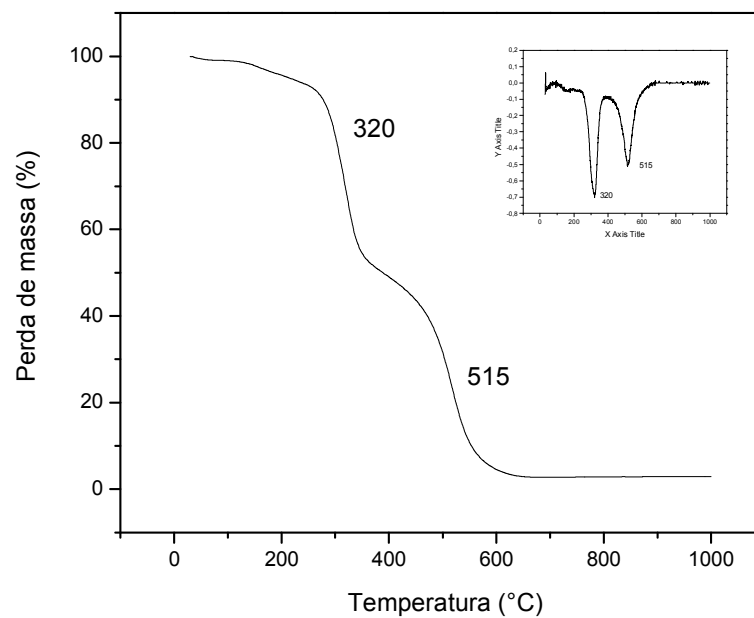


Figura 54: Curva de TGA da amostra A-2.10.

As curvas de TGA da amostra A-2.20 são apresentadas na Figura 55. A amostra A-2.20 apresentou pico exotérmico em 107°C. Os picos endotérmicos ocorreram a 307 e 498°C.

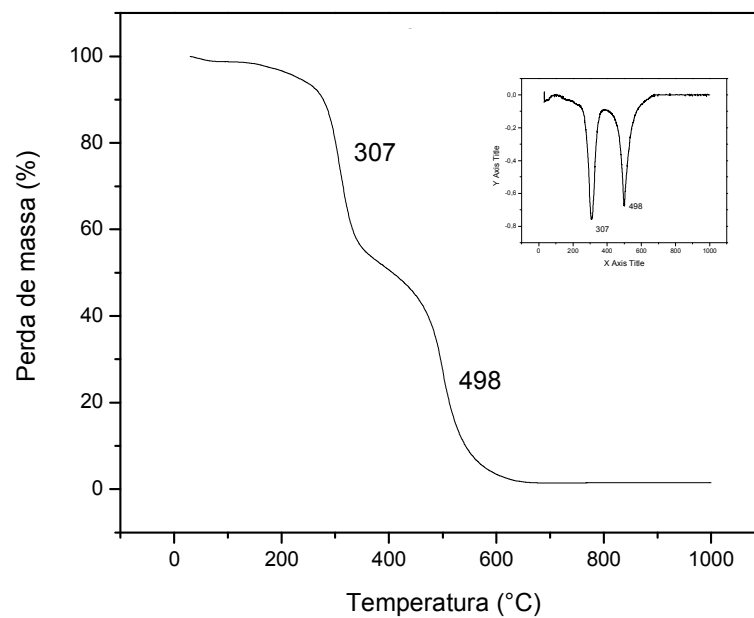


Figura 55: Curva de TGA da amostra A-2.20.

A Figura 56 mostra as curvas de TGA da amostra A-3.10. Esta amostra apresentou dois picos exotérmicos nas temperaturas de 101 e 168°C. Os picos endotérmicos se apresentaram a 300 e 508°C com perda de massa de 73,22 e 26,92% respectivamente.

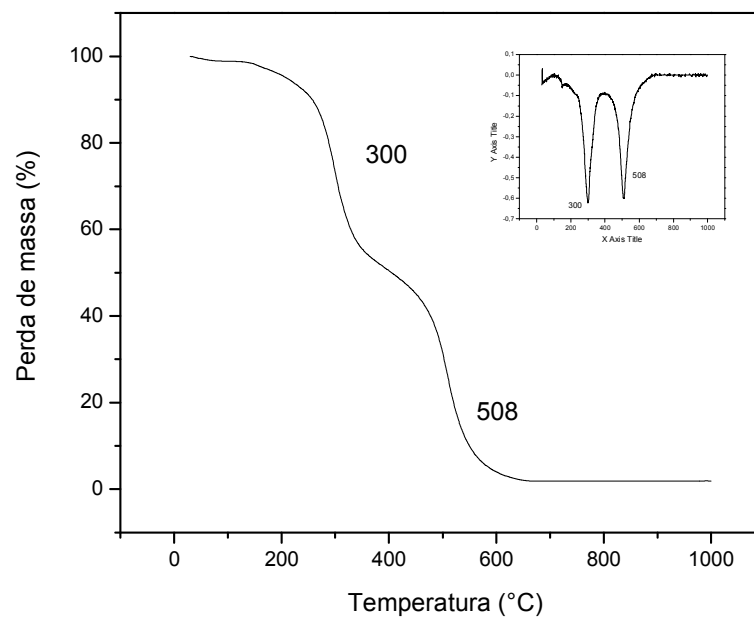


Figura 56: Curva de TGA da amostra A-3.10.

A Figura 57 apresenta as curvas de TGA da amostra A-3.20. A amostra A-3.20 apresentou apenas um pico exotérmico a 100°C. Os picos endotérmicos ocorreram a 313 e 514°C.

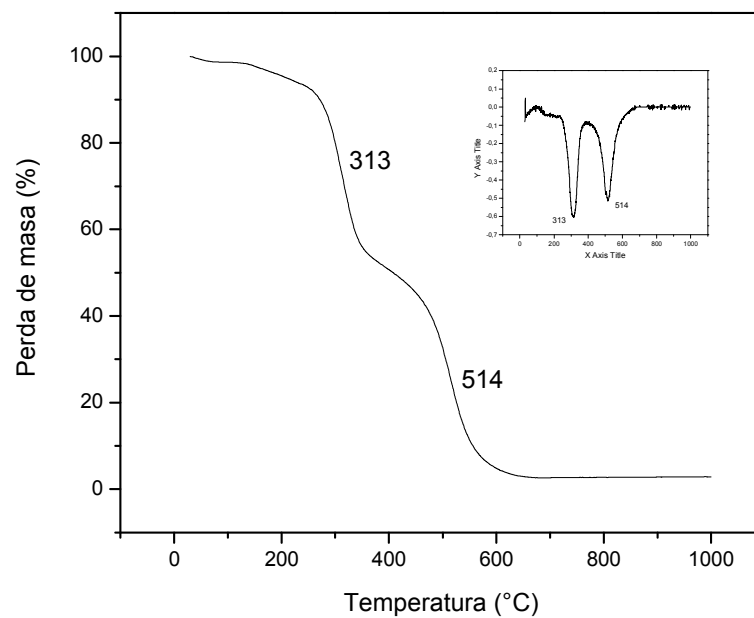


Figura 57: Curva de TGA da amostra A-3.20.

As curvas de TGA da amostra B-2.10 são apresentadas na Figura 58. Esta amostra apresentou um pico exotérmico na temperatura de 97°C. Nas temperaturas de 306 e 510°C ocorreram os picos endotérmicos com perda de massa de 75,98 e 27,11%.

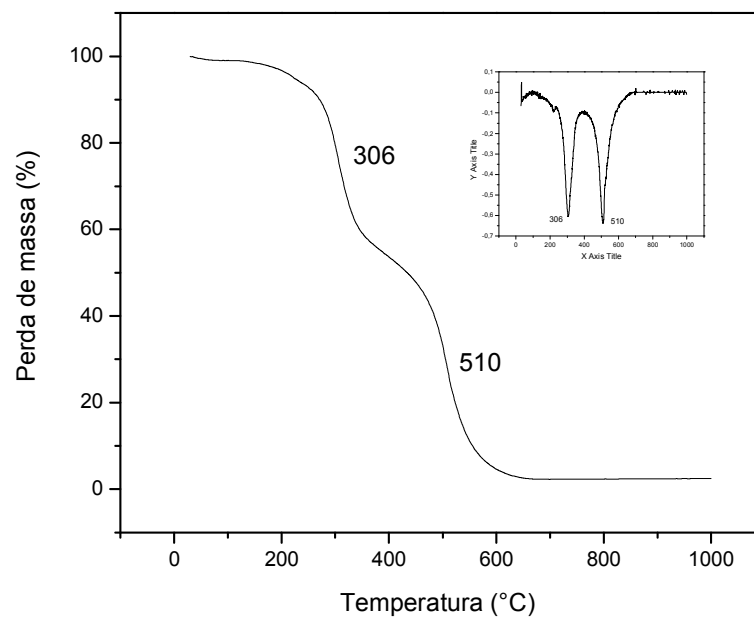


Figura 58: Curva de TGA da amostra B-2.10.

A Figura 59 apresenta as curvas de TGA da amostra B-2.20. Esta amostra apresentou pico exotérmico em 99,2°C. Os picos endotérmicos ocorreram a 305 e 504°C.

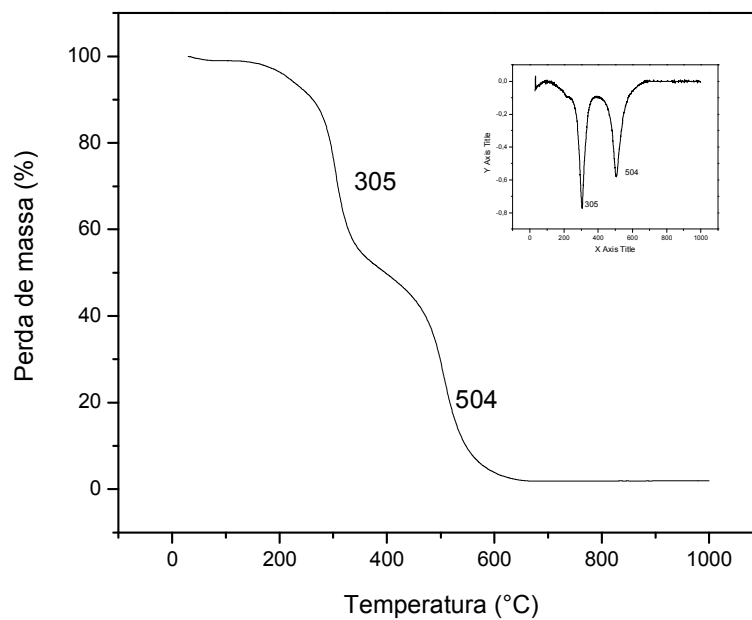


Figura 59: Curva de TGA da amostra B-2.20.

A Figura 60 apresenta as curvas de TGA da amostra B-3.10. A amostra B-3.10 apresentou dois picos exotérmicos. Um pico à temperatura de 100°C e outro à temperatura de 182°C. Os picos endotérmicos aconteceram em 303 e 513°C com perdas de massa de 74,01 e 26,01% respectivamente.

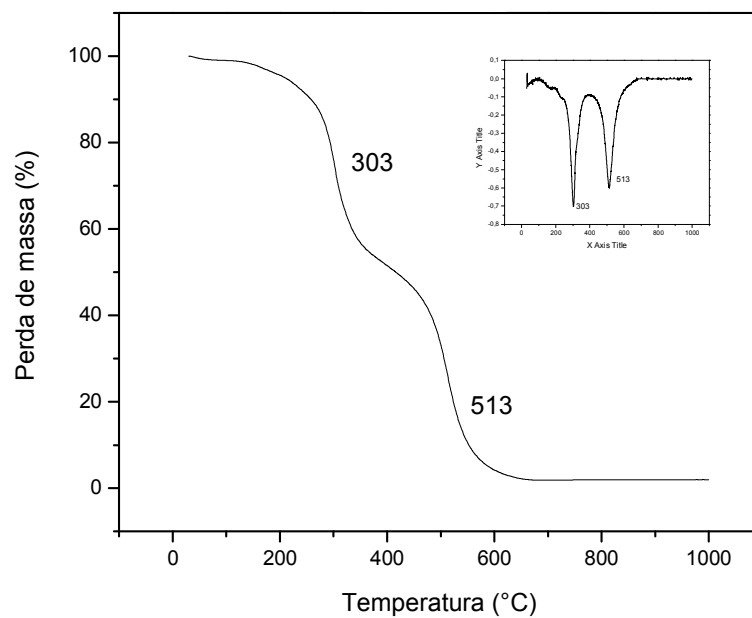


Figura 60: Curva de TGA da amostra B-3.10.

A Figura 61 mostra as curvas de TGA da amostra B-3.20. Esta amostra apresentou dois picos exotérmicos nas temperaturas de 99,8 e 152°C. Os picos endotérmicos ocorreram em 302 e 508°C.

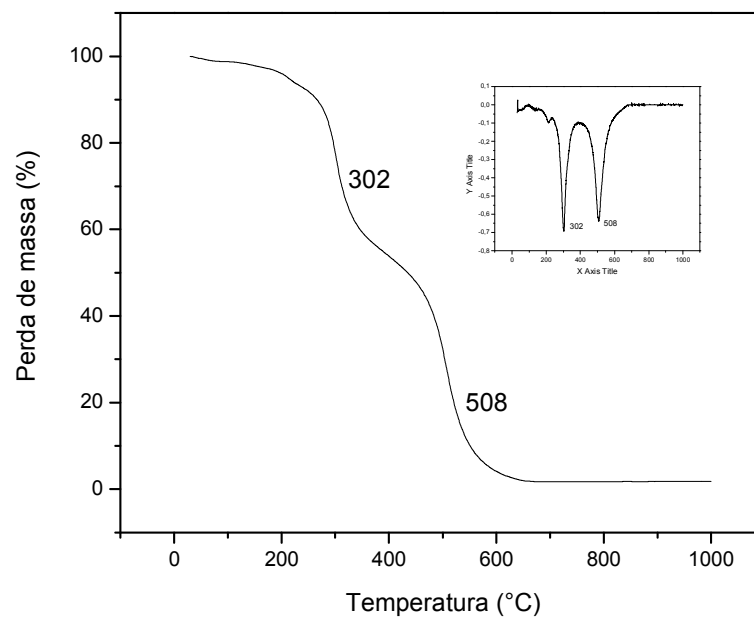


Figura 61: Curva de TGA da amostra B-3.20.

A Tabela 29 relaciona os picos exotérmicos e endotérmicos com as respectivas perdas de massa das amostras.

Tabela 29: Resultados de DTA e TG.

Amostras	Picos exotérmicos (°C)		Picos endotérmicos			
			Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Sucata	142	197	301	73,99	513	26,47
A.VIRGEM	78	162	318	68,62	514	22,81
B.VIRGEM	108	178	305	71,57	508	25,56
A-2.10	88	-	320	69,05	515	24,78
A-2.20	107	-	307	75,55	498	28,78
A-3.10	101	168	300	73,22	508	26,92
A-3.20	100	-	313	72,42	514	25,92
B-2.10	97	-	306	75,98	510	27,11
B-2.20	99,2	-	305	72,86	504	27,22
B-3.10	100	182	303	74,01	513	26,01
B-3.20	99,8	152	302	76,38	508	27,43

Pela análise dos gráficos de termogravimétrica pode ser observado que o poliuretano sucata, em comparação aos materiais virgens (A.VIRGEM e B.VIRGEM), possui menor temperatura relacionada aos efeitos endotérmicos e maior perda de massa, indicando envelhecimento do material.

O poliuretano sucata e a amostra A.VIRGEM, possuem formulação próxima em relação ao poliol utilizado em sua composição (poliol poliéter petroquímico), porém a sucata apresentou perda de massa superior a 10% (ambos picos endotérmicos).

Devido a isto, o aumento de adição de sucata nas misturas A e B, levou à diminuição da temperatura, relacionada ao efeito endotérmico e aumentou a porcentagem de perda de massa (exceto para as amostras A-3.10 e A-3.20).

4.11 RESULTADOS DA ANÁLISE MECÂNICO-DINÂMICA (DMA)

As curvas da análise mecânico-dinâmica das amostras sucata, A.VIRGEM, B.VIRGEM, A-2.20, A-3.20, B-2.20 e B-3.20 são apresentadas nas Figuras 62 a 68.

A Figura 62 apresenta as curvas de DMA da amostra de poliuretano sucata.

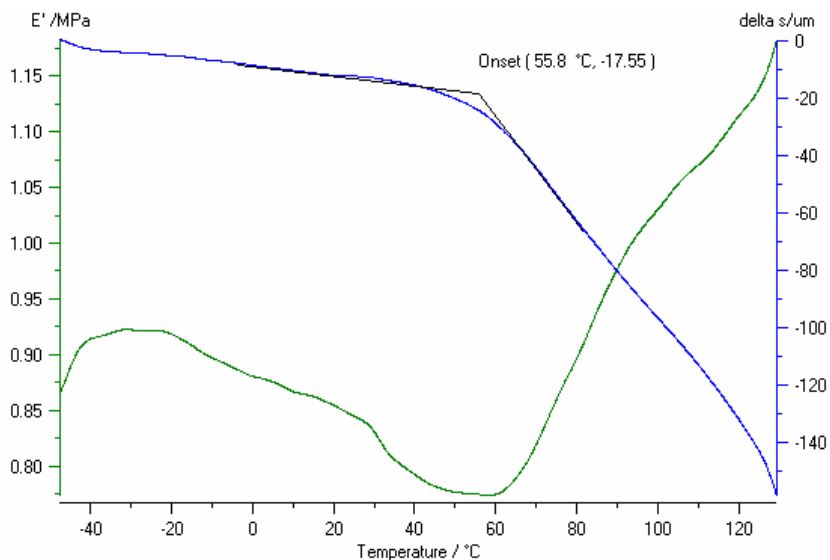


Figura 62: Curvas de DMA da amostra de poliuretano sucata.

A Figura 63 apresenta as curvas de DMA da amostra A.VIRGEM.

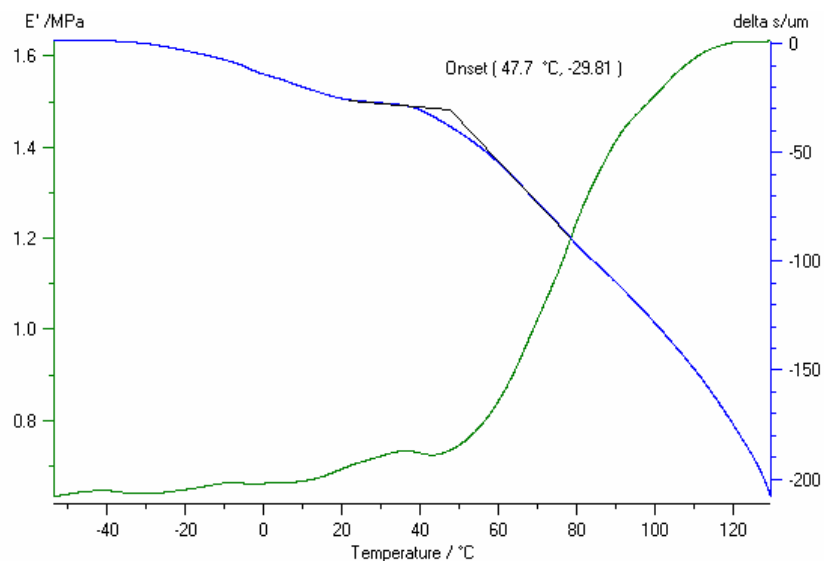


Figura 63: Curvas de DMA da amostra A.VIRGEM.

Pela análise das curvas, verifica-se que a sucata se apresenta mais rígida que a amostra A.VIRGEM, devido à diferença de densidade dos materiais. A destruição da sucata inicia à 55,8°C (-17,55 μm), enquanto que a destruição da amostra A.VIRGEM inicia à 47,7°C (-29,81 μm).

Em ambas as curvas, após a transição vítreo-borrachosa, o módulo de elasticidade inicia rápido crescimento de 0,78 até 1,18 MPa para a sucata e de 0,73 até 1,6 MPa para a amostra A.VIRGEM, indicando um enrijecimento das amostras.

A Figura 64 mostra as curvas de DMA da amostra B.VIRGEM.

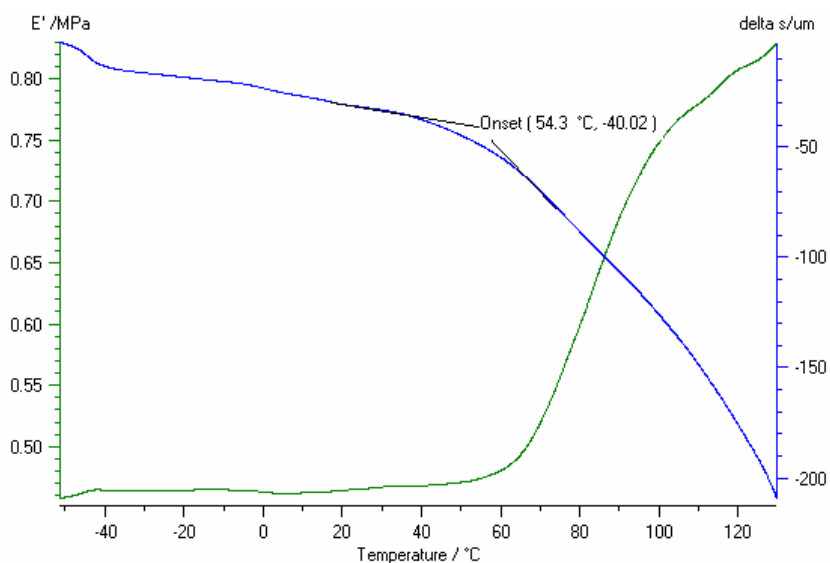


Figura 64: Curvas de DMA da amostra B.VIRGEM.

A amostra B.VIRGEM é mais rígida que a amostra A.VIRGEM, iniciando sua destruição a 54,3°C (-40,02 μm).

As curvas de DMA da amostra A-2.20 são apresentadas na Figura 65.

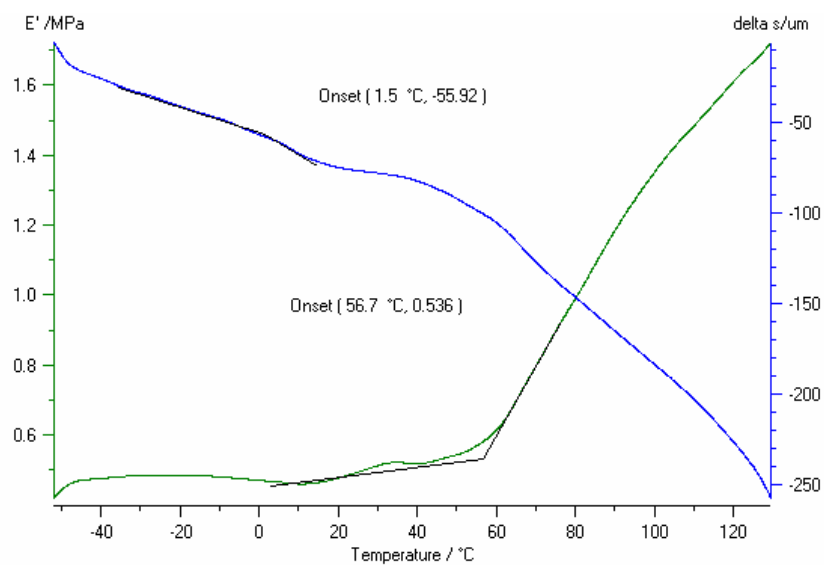


Figura 65: Curvas de DMA da amostra A-2.20

A Figura 66 apresenta as curvas de análise mecânico-dinâmica (DMA) da amostra A-3.20.

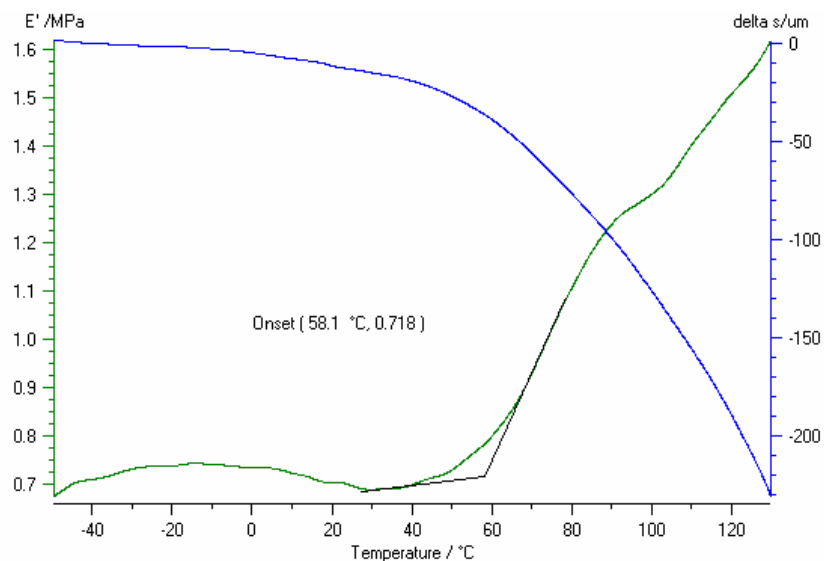


Figura 66: Curvas de DMA da amostra A-3.20.

A amostra A-3.20 é um pouco mais rígida que a amostra A-2.20, a destruição da amostra A-3.20 inicia a 58,1°C, enquanto que a destruição da amostra A-2.20 se inicia a 56,7°C.

Em ambas as curvas, após a transição vítreo-borrachosa o módulo de elasticidade inicia rápido crescimento de 0,718 até 1,625 MPa para a amostra A-3,20 e de 0,536 até 1,70 MPa para a amostra A-2.20.

A Figura 67 apresenta as curvas de DMA da amostra B-2.20.

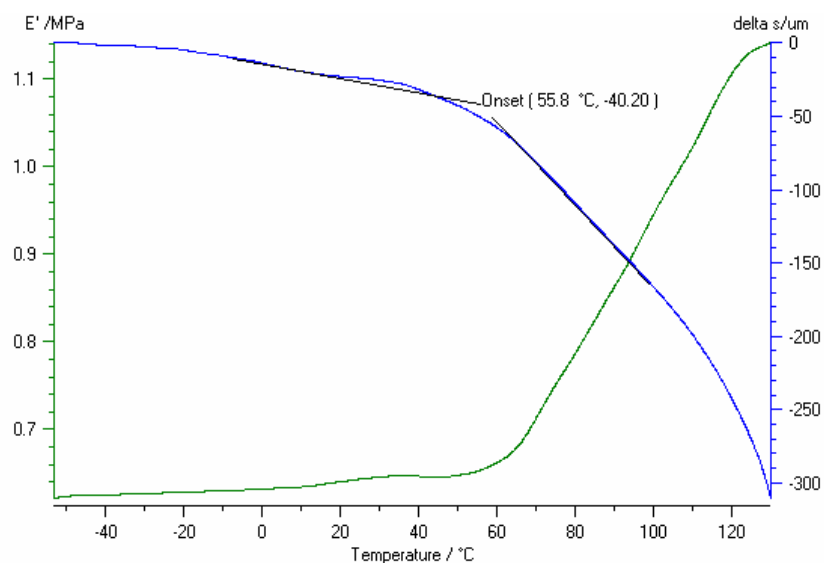


Figura 67: Curvas de DMA da amostra B-2.20.

As curvas de análise mecânico-dinâmica (DMA) da amostra B-3.20 são exibidas na Figura 68.

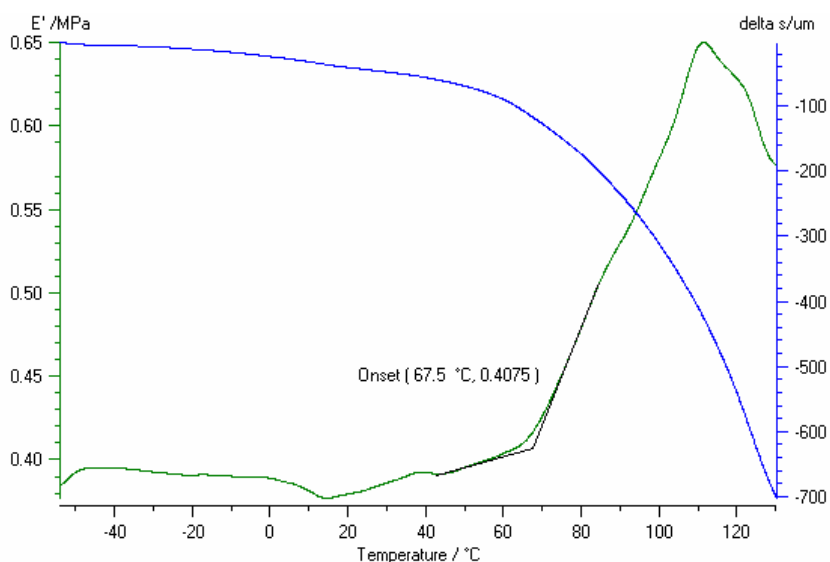


Figura 68: Curvas de DMA da amostra B-3.20.

A amostra B-3.20 é mais rígida que a amostra B-2.20, iniciando sua destruição a 67,5°C (-80 μm) enquanto a amostra B-2.20 inicia sua destruição a 55,8°C (-40,20 μm).

A curva do módulo de elasticidade após a transição vítreo-borrachosa também iniciou rápido crescimento de 0,375 até 0,65 MPa para a amostra B-3,20 e de 0,625 até 1,15 MPa para a amostra B-2.20, indicando um enrijecimento das amostras.

A análise das curvas das amostras poliuretano sucata, A.VIRGEM, B.VIRGEM, A-2.20, A-3.20, B-2.20 e B-3.20 mostrou que a sucata durante o envelhecimento sofre enfraquecimento das ligações moleculares, e a adição de 10 a 20% de sucata no poliuretano virgem influi nas propriedades do novo material. Isto se revela na diminuição da resistência à compressão e aumento da condutividade térmica.

4.12 CUSTO DO NOVO MATERIAL

A espuma de poliuretano virgem tem um custo médio de R\$ 7,70 por quilo. A sucata de poliuretano tem como custo o valor da mão de obra empregada para fragmentar a sucata, uma média de R\$ 0,30 por quilo. Com a adição de 20% de poliuretano sucata, o novo material terá um custo de R\$ 6,22 por quilo, obtendo uma redução de aproximadamente 19,2% no valor final do produto.

5 CONCLUSÕES

- 1 Sucatas de espuma rígida de poliuretano podem ser reutilizadas e introduzidas na fabricação de novas espumas, desde que sejam obedecidos um controle de granulometria e porcentagem de adição.
- 2 A reutilização das sucatas ajuda a diminuição da quantidade de resíduos que precisam ser dispostos em aterros.
- 3 Formulações com poliol vegetal podem ser utilizadas, reduzindo o consumo de recursos não renováveis como os derivados da indústria petroquímica (poliol petroquímico).
- 4 A condutividade térmica da nova espuma apresentou-se elevada em relação aos padrões industriais (21 mW/mK), porém inferior a determinados materiais, como lã mineral (40 mW/mK) e cortiça (45 mW/mK).
- 5 Placas confeccionadas com sucata de granulometria 1 (pó $\leq 1,4$ mm) apresentaram contração da espuma. Devido a isto não recomendada para utilização como material isolante.
- 6 Avaliando as propriedades das placas confeccionadas com as sucatas de diferentes granulometrias, pôde ser observado que a melhor granulometria a ser empregada é a que contém pedaços de 12,5 a 25 mm.
- 7 De acordo com os resultados foi verificado que a sucata durante o envelhecimento sofre enfraquecimento das ligações moleculares e a adição de 10 a 20% de sucata no poliuretano virgem influi nas propriedades do novo material e revela-se na diminuição da resistência à compressão e aumento da condutividade térmica.
- 8 A nova espuma pode ser utilizada no isolamento de residências com base nos resultados de resistência à compressão, condutividade térmica, estabilidade dimensional e absorção de água.

6 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- 1 Avaliar se ocorre melhoria nas propriedades da espuma com adição de sucata, se forem processadas por injeção mecânica.
- 2 Avaliar se a mudança de silicone no poliuretano virgem pode melhorar a formação das células na fronteira entre material virgem e sucata, evitando o aumento da condutividade térmica e diminuição da resistência à compressão.
- 3 Avaliar se ocorre degradação na nova espuma, devido ao ataque de fungos, ocasionada pela adição de sucatas que estavam expostas às intempéries.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API - ALLIANCE FOR THE POLYURETHANES INDUSTRY. ***Fire Safety Guidelines for Use of Rigid Polyurethane and Polyisocyanurate Foam Insulation in Building Construction***. Disponível na internet: <<http://www.polyurethane.org>>, 2003.

API - ALLIANCE FOR THE POLYURETHANES INDUSTRY. ***Polyurethane Recycling***. Disponível na internet: <<http://www.polyurethane.org>>, 2003.

API - ALLIANCE FOR THE POLYURETHANES INDUSTRY. ***Technical Evaluation of Rigid Regrind into Flexible Foams as a Viable Route to Recycling***. Disponível na internet: <<http://www.polyurethane.org>>, 2003.

ASHRAE - AMERICAN SOCIETY FOR HEATING, REFRIGERATION AND AIR CONDITIONING ENGINEERS. ***Equipment Handbook***, New York – 38.2, 1983

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS MB – 3431 Espuma Rígida de Poliuretano para Fins de Isolamento Térmico – Determinação da Condutividade Térmica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 6578. Determinação de Absorção de Água em Espuma Rígida de Poliuretano para Fins de Isolamento Térmico.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8082. Espuma Rígida de Poliuretano para Fins de Isolamento Térmico – Resistência à Compressão.

BILBAO, F. Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres. ***Journal of Analytical and Applied Pyrolyses***, v. 37, p. 69 – 82, 1996.

BILLMEYER JR., F. W. Thermosetting Resins. In: *Textbook of Polymer Science*. 2. ed., John Wiley & Sons, Inc., 1971. Cap. 16, p. 468 - 485.

BRITISH STANDARD BS 4370: Part 1. Method 5A – Dimensional Stability Test.

DARBY, R. T., KAPLAN, A. M. Fungal Susceptibility of Polyurethanes. ***Applied Microbiology***. v. 16, p. 900 – 905, 1968;

DEMHARTER, A. Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C. ***Cryogenics***, v. 38, p. 113 – 117, 1997.

DYER, E., WRIGHT, G. C. ***J. Am. Chem. Soc.*** v. 81, p. 2138, 1959.

ENVIROFOAM DO BRASIL POLIÓIS LTDA. Informativo Técnico. ENVIROPOL 101, 2002.

FRISCH, K. C., VOGT, H. C. Polyurethanes and Isocyanate Polymers. In: FETTES, E. M. Chemical Reactions of Polymers. New York: Interscience Publishers, 1964. v. 19, cap. 11, p. 893 - 1008.

FUKAYA, T., WATANDO, H., FUJIEDA, S., SAYA, S., THAI, C. M., YAMAMOTO, M. Reheating Decomposition Process as Chemical Recycling for Rigid Polyurethane Foam. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 91, p. 2549 - 2553, 2006.

GEOCITIES. Disponível na internet:

<<http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm>>, 2003.

GUO, A., JAVINI, I., PETROVIC, Z. Rigid Polyurethane Foams Based on Soyabean Oil. ***Journal of Applied Polymer Science***. v. 77, p. 467 – 473, 2000.

GUO, A., DEMYDOV, D., ZHANG, W., PETROVIC, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soyabean Oil. ***Journal of Polymers and the Environment***. v. 10, p. 49 – 52, 2002.

HOWARD, G. P. Biodegradation of polyurethane: a review. ***International Biodeterioration & Biodegradation***, v. 49, p. 245 – 252, 2002.

HUANG, S. J., ROBY, M. S. Biodegradable Polymers Poly (amide-urethanes). ***Journal of Bioactive Compatible Polymers***, v.1, p 61 – 71, 1986.

INGHAM, J. D., RAPP, N.S. ***Journal of Polymer Science***. Parte A, v. 2, p. 4941, 1964.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível na Internet: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>>, 2008.

ISOPA - EUROPEAN ISOCYANATE PRODUCERS ASSOCIATION. ***Best Practice for Recovering Polyurethane Rigid Foam from Construction & Demolition Waste***. maio, 2001.

KAMINSKY, W. ***Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry***, VHC Verlags Publishes Inc, 1992.

KAPLAN, A. M., DARBY, R. T., GREENBERGER, M., RODGERS, M. R. Microbial Deterioration of Polyurethane Systems. ***Developments in Industrial Microbiology***. v. 5, p. 255 – 261, 1968;

KAY, M. J., MCCABC, R. W., MORTON, L. H. G. Bacterial Degradation of Polyester Polyurethane. ***International Biodeterioration Bulletin***. v.27, p. 205 – 222, 1991

KIM, Y. D., KIM, S. C. Effect of Chemical Structure on the Biodegradation of Polyurethanes under Composting Conditions. ***Polymer Degradation and Stability***. v, 62, p. 343 – 352, 1998.

KOMPAC. Disponível na internet:

<<http://www.kompac.com.br/publicacoes/pirolise.htm>>, 2003.

KOSSAKA, JULIO. ***Método de Reciclagem de Espuma Rígida de Poliuretano de Refrigeradores e Congeladores de Uso Doméstico***. Curitiba, 2003. 66p. Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Paraná.

LATTIMER, R. P., MUENSTER, H., BUDZIKIEWICZ, H. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 17, p. 237, 1990.

MAHONEY, L. R., WEINER, S. A., FERRIS, F. C. Hydrolysis of Polyurethane Foam Waste. *Environmental Science & Technology*, v. 8, p. 135 – 139, 1974.

MOLERO, C., LUCAS, A., PÉREZ-COLLADO, M., RODRÍGUEZ, J. F. Chemical Recovery of Polyether Polyols from Flexible Polyurethane Wastes: Catalyst Influence. *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, v. 2, p. 1681 -1690, 2004.

MONTEAVARO, LUCIENE LEMOS. *Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja*. Porto Alegre, 2005. 93p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MURAI, M., SANOU, M., FUJIMOTO, T., BABA, F. Glycolysis of Rigid Polyurethane Foam under Various Reactions Conditions. *Journal of Cellular Plastics*, v 39, p. 15 – 27, 2003.

OERTEL, G. *Polyurethane Handbook*. 2. ed. Cincinnati: Hanser Gardner, 1993.

OSSEFORT, Z. T., TESTROET, F. B. Hydrolytic Stability of Urethane Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. v. 39, p. 1308 – 1327, 1966.

PAPPA, G., BOUKOUVALAS, C., GIANNARIS, C., NTARAS, N., ZOGRAFOS, V., MAGOULAS, K., LYGEROS, A., TASSIOS, D. The Seletive Dissolution/Precipitation Technique for Polymer Recycling: A Pilot Unit Application. *Resources, Conservation and Recycling*. v 34, p. 33 – 44, 2001.

PATHIARANA, R. A., SEAL, K. J. *Gliocladium roseum* (Bainier), A Potential Biodeteriogen of Polyester Polyurethane Elastomers. *Biodeterioration*. v. 5, p. 679 – 689, 1983.

PETROVIC, Z. S., ZHANG, W., JAVNI, I. Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis. **Biomacromolecules**. v. 6, p. 713 - 719, 2005.

POLIURETANO. **O isolamento térmico e os benefícios para a construção civil**. Editora do Administrador. maio/jun. 2003. p.26 – 29.

POLIURETANO. **Processos de injeção: técnica é tecnologia**. Editora do Administrador. set./out. 2003. p. 23 – 27.

POLYURETHANE. Disponível na internet:

<<http://www.polyurethane.org/environmental/glycolisis.asp>>, 2003

PROCIAK, A., PIELICHOWSKI, J. Chemical Recycling of Polyurethanes – Source of Valuable Raw Materials for Novel Thermal Insulating Applications. **Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology**, v. 3, p. 2351 - 2355, 2004.

PROPENASA – PRODUTOS QUIMICOS NACIONAIS S.A. **Boletim Técnico da Uretana: Química, Propriedades e Aplicações**.

RASSHOFER, W., WEIGAND, E. Automotive Polyurethanes – Advances in Plastics Recycling, Vol. 2, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA 17604, USA, p. 66 – 129, 2001.

QUIMICA E DERIVADOS. Disponível na internet: <<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd466/febrava4.html>>, 2008.

RASSHOFER, W. Chemical Recycling of PU. **Plastics in End-of-Life Vehicles**. Disponível na internet: <<http://www.plastics-in-elv.org>>, 2003.

RAVEY, M., PEARCE, E. M. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 63, p. 47, 1997.

ROSA, D. S., GUEDES, C. G. F. Desenvolvimento de Processo de Reciclagem de Resíduos Industriais de Poliuretano e Caracterização dos Produtos Obtidos. **Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 64 – 71, 2003.

ROSALINI, A. C., ZERBATTI, F. J., MANRICH, S., SANTAN, R. C., CARDOSO, V., FAGA, S., BASRBOZA, J. Mechanical Recycling of Post Consumer Polyurethane Foam. **Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology**, v. 2, p. 1741 -1749, 2004.

SCHEIRS, J. **Polymer Recycling**. John Wiley & Sons, 1998. p. 355-359.

SENDIJAREVIC, V. Chemical Recycling of Mixed Polyurethane Foam Stream Recovered from Shredder Residue into Polyurethane Polyols. **Journal of Cellular Plastics**, v. 43, p. 31 – 46, 2007.

SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem dos Polímeros. **Química Nova**, v.28, n. 1. p. 65 – 72, 2005.

TANG, Z., MAROTO-VALER, M. M., ANDRÉSEN, J. M., MILLER, J. W., LISTEMANN, L., MCDANIEL, P. L., MORITA, D. K., FURLAN, W. R. Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents. **Polymer**, v. 43, p. 6471 – 6479, 2002.

TROEV, K. GRANCHAROV, G. TSEVI, R. TSEKOVA, A. A Novel Approach to Recycling of Polyurethanes: Chemical Degradation of Flexible Polyurethane Foams by Triethyl Phosphate. **Polymer**, v. 41, p. 7017 – 7022, 2000.

TORREIRA, R. P. Isolantes Térmicos - Poliuretano. In: *Isolamento Térmico*. 2. Fulton Editora Técnica Ltda, 1980. Cap. 14, p. 263 - 350.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro 2002.

WANG, C.S., LIN, C. H. **Polymer**, v. 42, p. 1869, 2001.

WENDLANDT, W. W. M. ***Thermal Analysis***. John Wiley & Sons, 1986, p. 671.

WU, C. H., CHANG, C. Y., LI, J. K. Glycolysis of Rigid Polyurethane from Waste Refrigerators. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 75, p. 413 – 421, 2002.

YOSHITAKE, N., FURUKAWA, J. Thermal Degradation Mechanism of α , γ -diphenyl alkyl allophanate as a Model Polyurethane by Pyrolysis- High-Resolution Gas Chromatography/FT-IR. ***Journal of Analytical and Applied Pyrolyses***. v. 33, p. 269 - 281, 1995.

GLOSSÁRIO

Ancoragem

É a fixação do poliuretano virgem ao poliuretano sucata.

Células fechadas

É uma estrutura (como no caso das espumas rígidas) onde cada célula individual apresenta uma membrana celular completa envolvendo-a, não apresentando assim passagem entre as células.

Contração

Quando a espuma atinge o formato final e após sustenta-se por algum tempo sofre uma contração o que, em casos extremos, dará formação a dobras.

Fator k

O fator k é um termo usado para condutividade térmica e representa a medida das características de transmissão de calor (i.e. propriedades de isolamento) do material. Esses valores k são usados como meios de comparação de condutividade térmica de diferentes espécies de materiais. O valor k depende do material através do qual o calor é transmitido e também da temperatura média, e é uma constante para materiais de propriedades físicas e químicas idênticas.

Funcionalidade

Na química do poliuretanos, funcionalidade significa o número de grupos reativos na molécula do reagente.

Número de hidroxilas

Este número indica a quantidade de grupos hidroxílicos reativos disponíveis para a reação. É expresso como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio equivalente ao conteúdo de hidroxilas em um grama de amostra.

Reatividade

É o tempo total requerido para a cura de um sistema de poliuretano.

Reticulação

Formação de ligações cruzadas.

Tempo de creme (CT)

Tempo para o início da reação.

Tempo de crescimento (RT)

Tempo em que o crescimento da espuma é completo.

Tempo de fibra (FT)

Tempo necessário para que a espuma alcance o estágio em que pode suportar-se sem auxílio. Para determiná-lo um palito fino é colocado na massa em reação e quando removido deve produzir um filamento fino de fibra parcialmente gelificado.

Tempo de desmoldagem

Tempo desde a descarga dos ingredientes da espuma até o ponto em que um objeto moldado pode ser prontamente removido do molde, sem alterar a sua forma, e também sem apresentar uma posterior expansão devido a uma cura incompleta.

Vazios

Formação indesejável de grandes cavidades ou bolsas na estrutura da espuma. Esses vazios são geralmente causados pela pobre moldabilidade ou enchimento incorreto do molde.